



DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE

cea den

# COMPORTEMENT EN CORROSION D'UN ACIER AUSTÉNITIQUE ENRICHIS EN SILICIUM EN MILIEU ACIDE

B. Laurent

Directeur de thèse : K. Ogle (ENSCP)

Encadrants : N. Gruet, B. Gwinner (CEA)

Journées d'Electrochimie | Rome 2015

6-10 JUILLET 2015

I. Le contexte, l'objectif

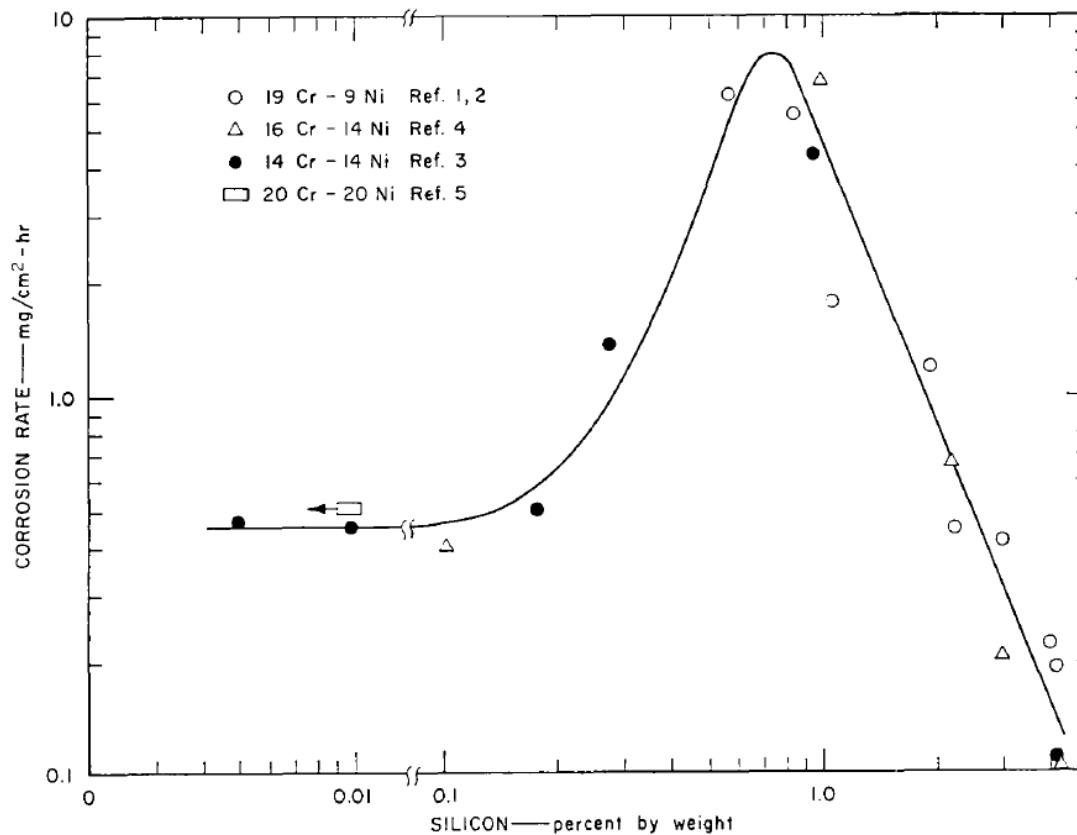
II. L'outil

III. L'étude

Conclusions

Perspectives

## L'influence du silicium sur la corrosion



I. Le contexte, l'objectif

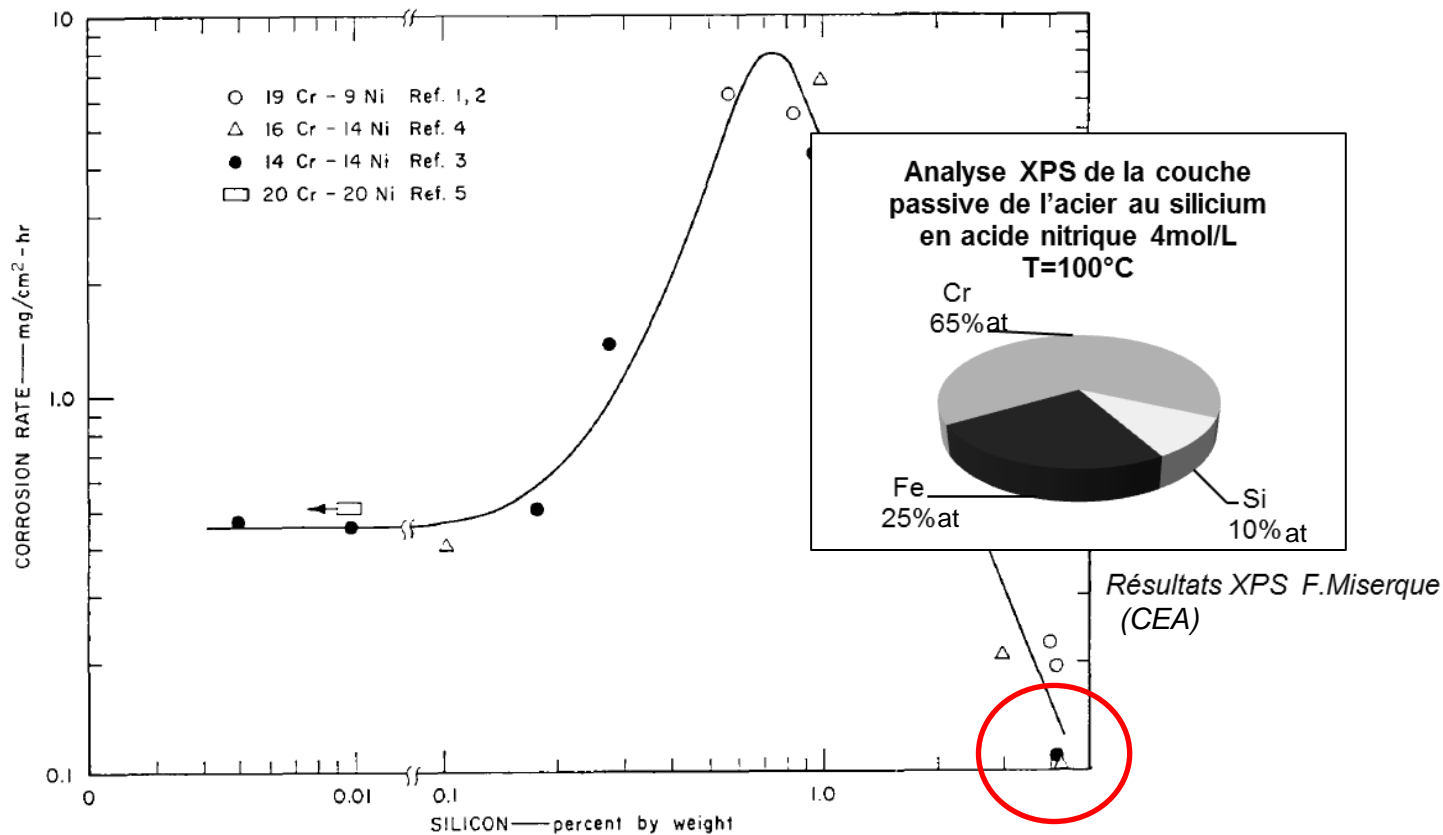
II. L'outil

III. L'étude

Conclusions

Perspectives

## Le silicium dans la couche passive du matériau



■ Objectif : connaître l'impact des éléments du matériau dans la couche passive

## I. Le contexte, l'objectif

II. L'outil

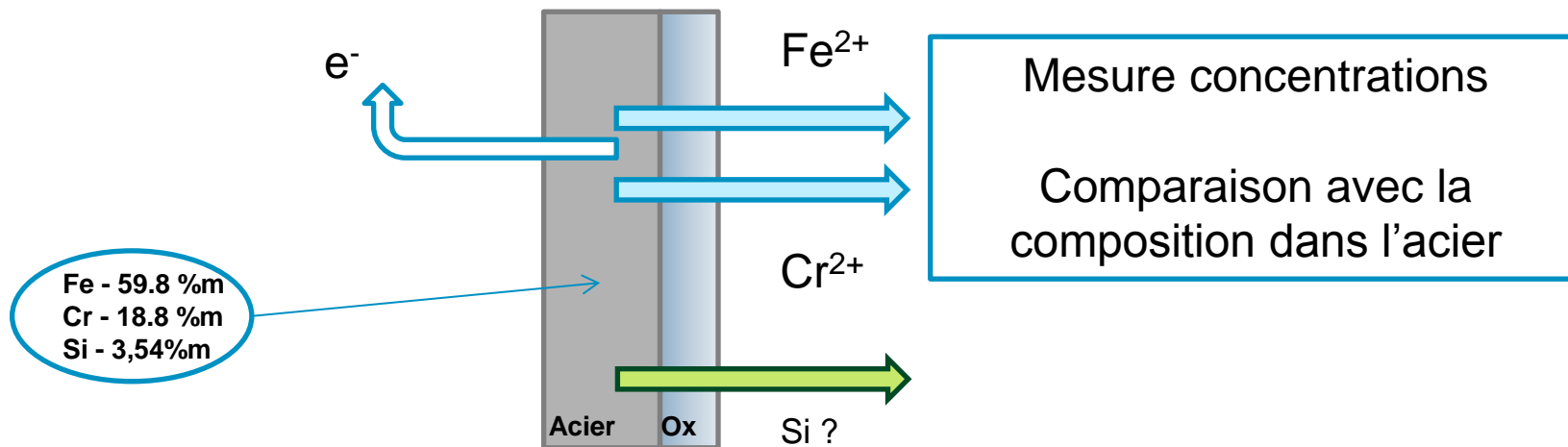
III. L'étude

Conclusions

Perspectives

Peut-on connaître la composition de la couche passive en temps réel ?

- Construire et dissoudre la **couche passive** de l'acier



I. Le contexte, l'objectif

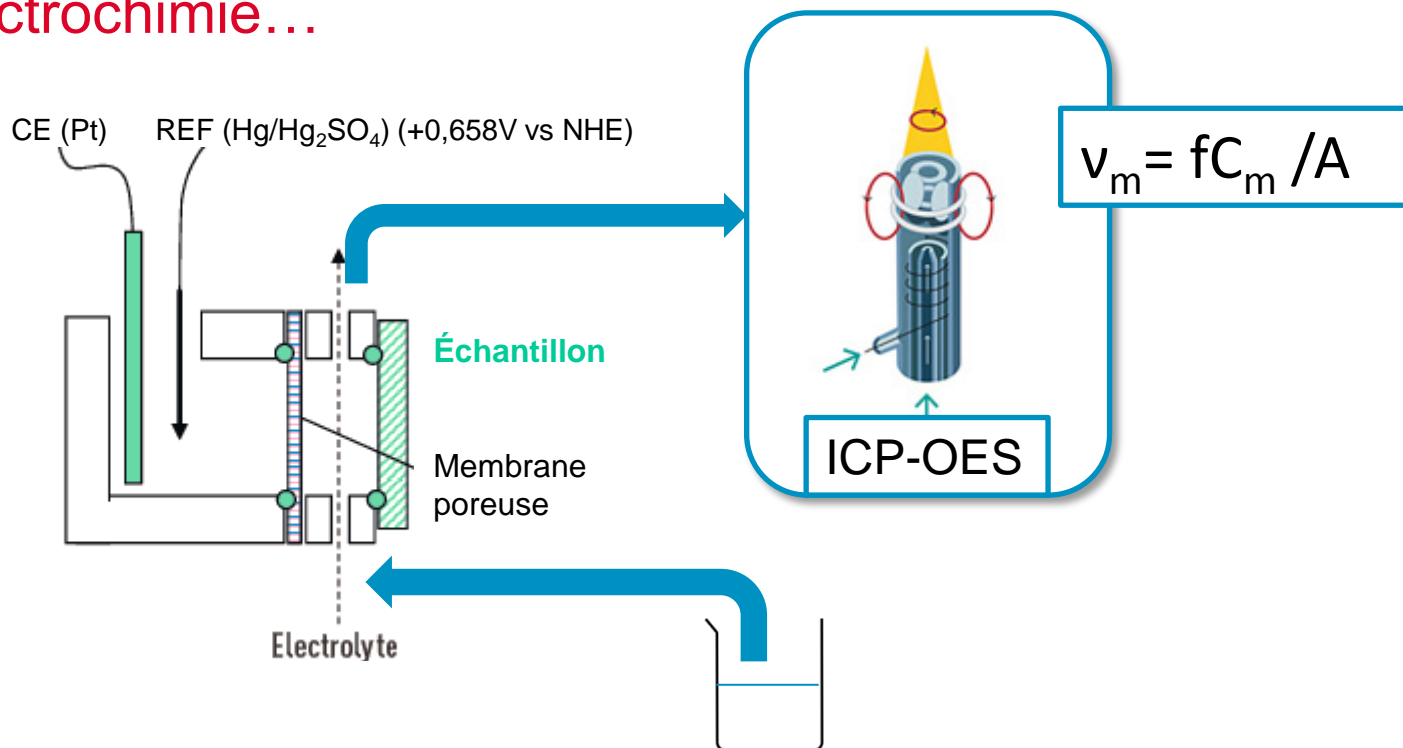
II. L'outil

III. L'étude

Conclusions

Perspectives

## La spectroscopie à torche plasma en ligne avec l'électrochimie...



■ Débit  $f = 2,8\text{mL/min}$

$V=0,2\text{cm}^3$

$A=1\text{cm}^2$

■  $v_m$  taux de dissolution de l'élément  $m$

$C_m$  concentration de l'élément  $m$

I. Le contexte, l'objectif

II. L'outil

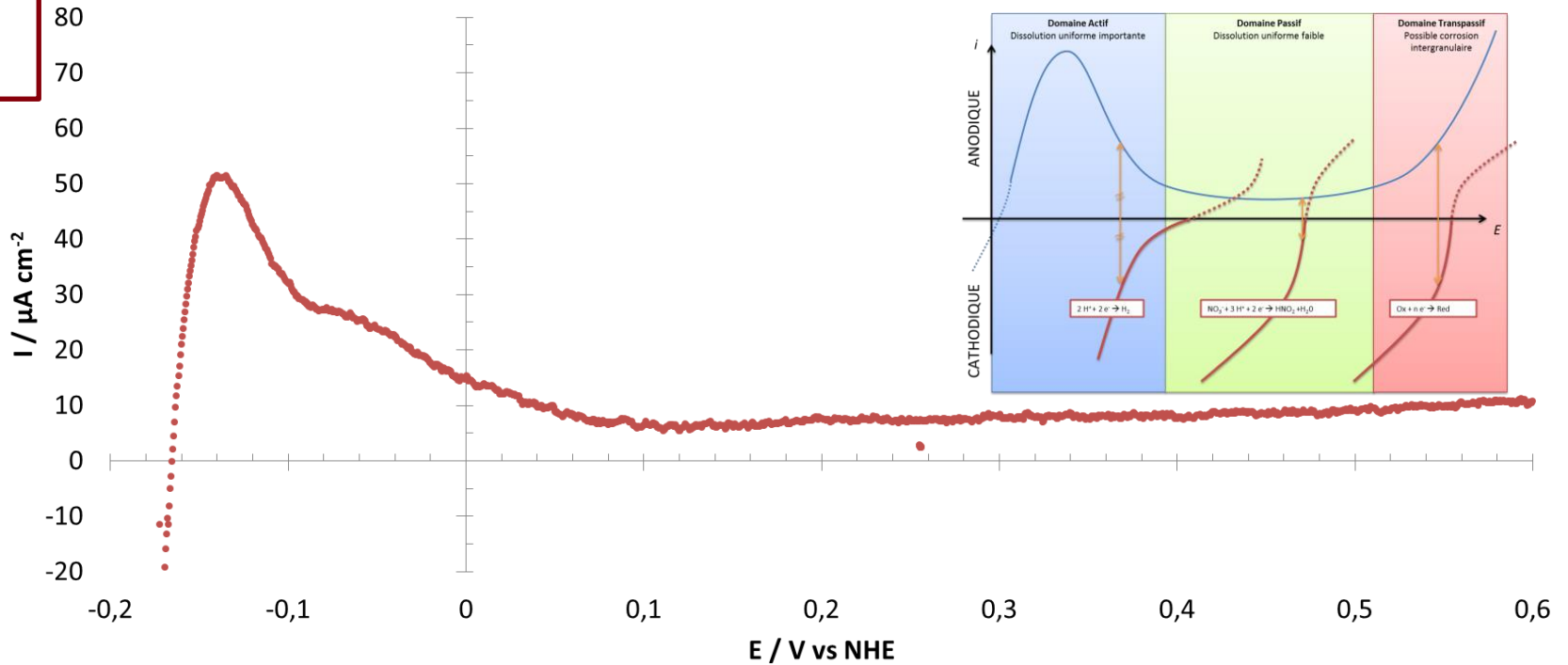
III. L'étude

Conclusions

Perspectives

## Courbe anodique de l'acier

Courbe de polarisation de l'acier au silicium dans l'acide sulfurique 2M T=25°C V=0,5mV/s



	Fe	Cr	Ni	Si	C	Mn	Mo	Co	Nb	Al
%m	59,76	18,80	15,09	3,54	0,029	1,98	0,046	0,025	0,001	0,027

Résultats SDL M. Tabarant (CEA)

I. Le contexte,  
l'objectif

II. L'outil

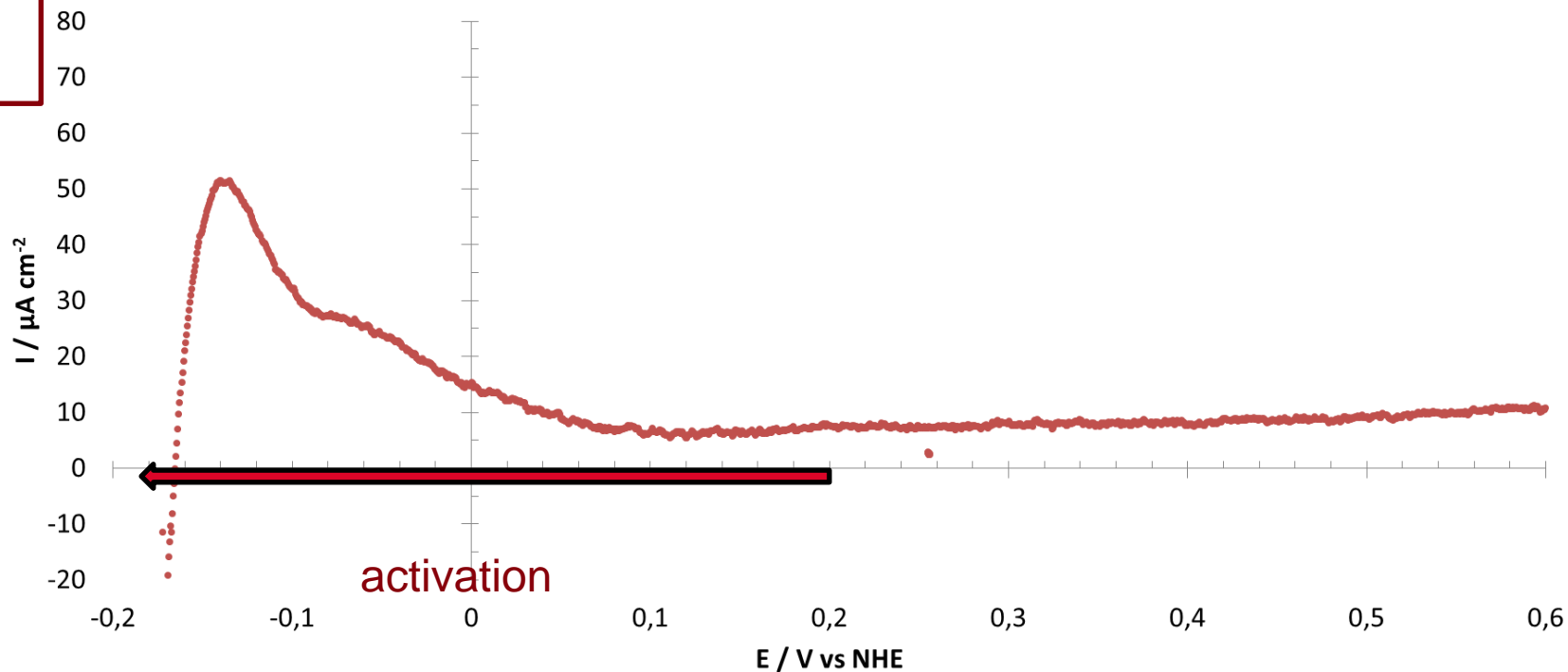
III. L'étude

Conclusions

Perspectives

## Courbe anodique de l'acier

Courbe de polarisation de l'acier au silicium dans l'acide sulfurique 2M T=25°C V=0,5mV/s



I. Le contexte,  
l'objectif

II. L'outil

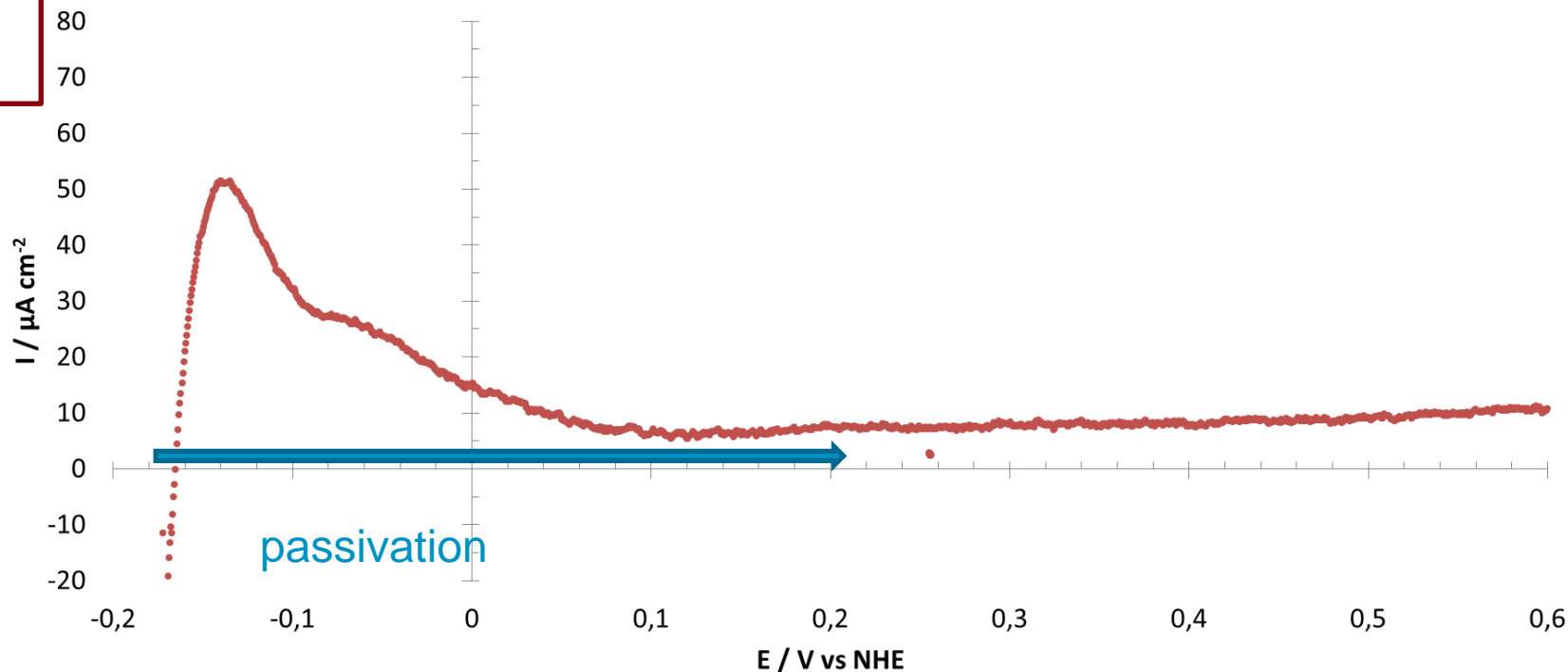
III. L'étude

Conclusions

Perspectives

## Courbe anodique de l'acier

Courbe de polarisation de l'acier au silicium dans l'acide sulfurique 2M T=25°C V=0,5mV/s



En appliquant des impulsions de potentiels électropositifs et négatifs on peut espérer passer de l'état actif à l'état passif (en circuit ouvert) de façon cyclique



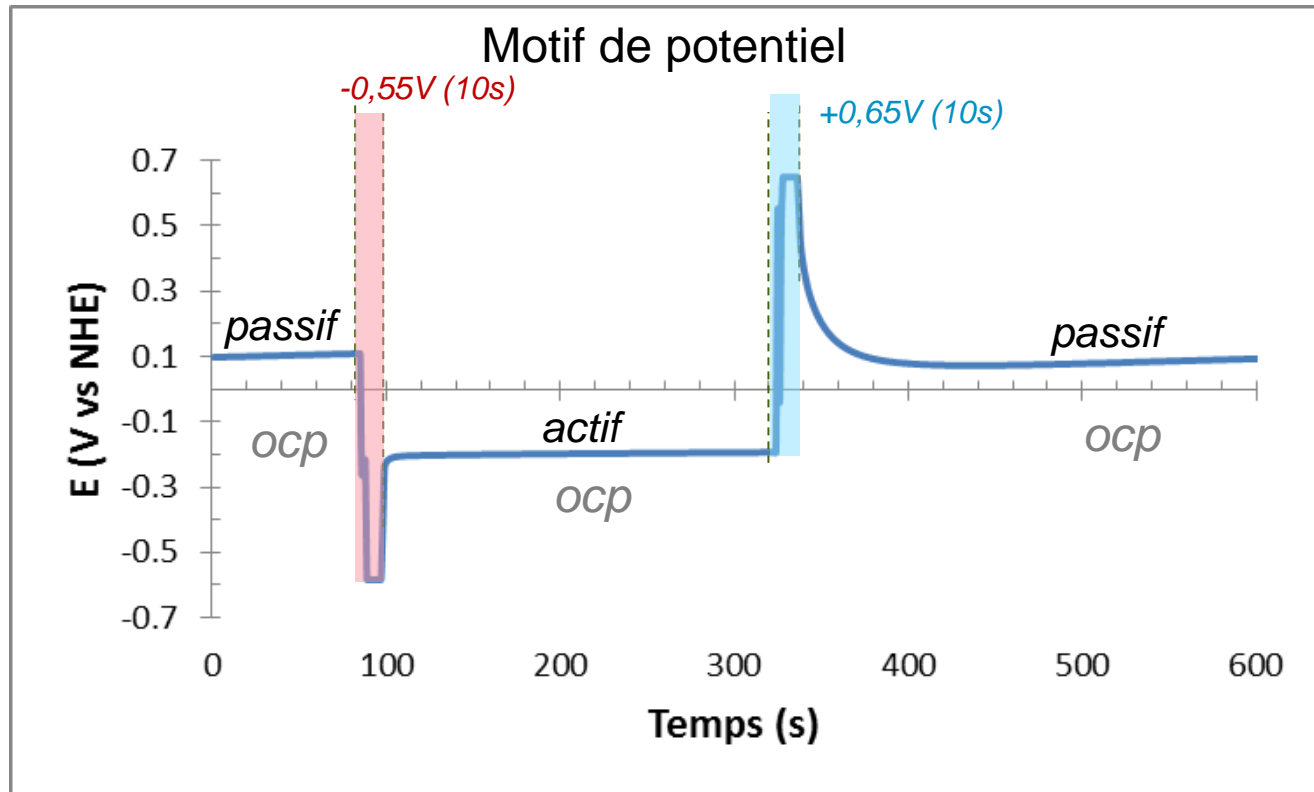
I. Le contexte,  
l'objectif

II. L'outil

III. L'étude

Conclusions

Perspectives



- Les valeurs et durées d'activation/passivation font l'objet d'une étude paramétrique + complète

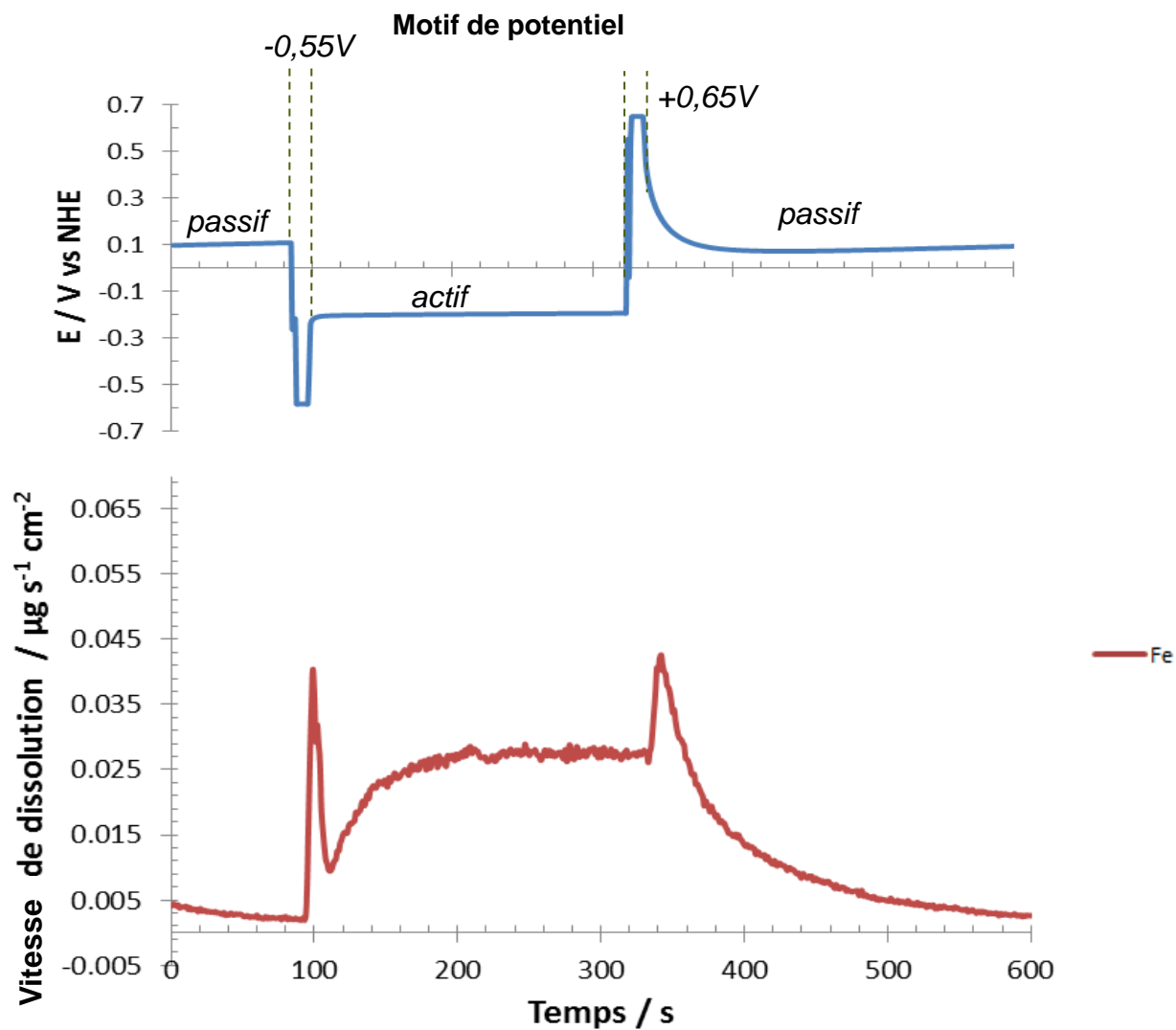
I. Le contexte,  
l'objectif

II. L'outil

III. L'étude

Conclusions

Perspectives



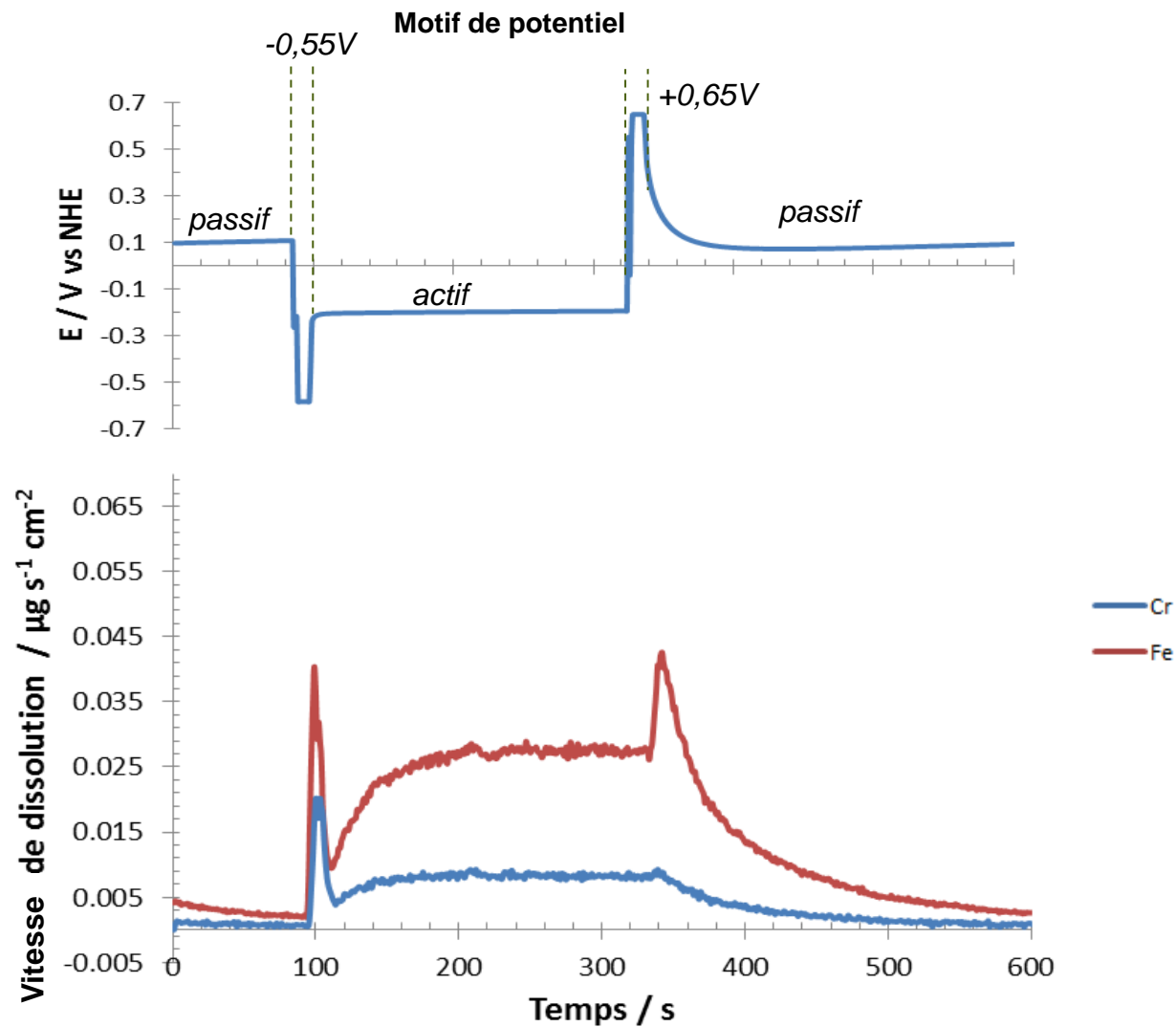
I. Le contexte,  
l'objectif

II. L'outil

III. L'étude

Conclusions

Perspectives



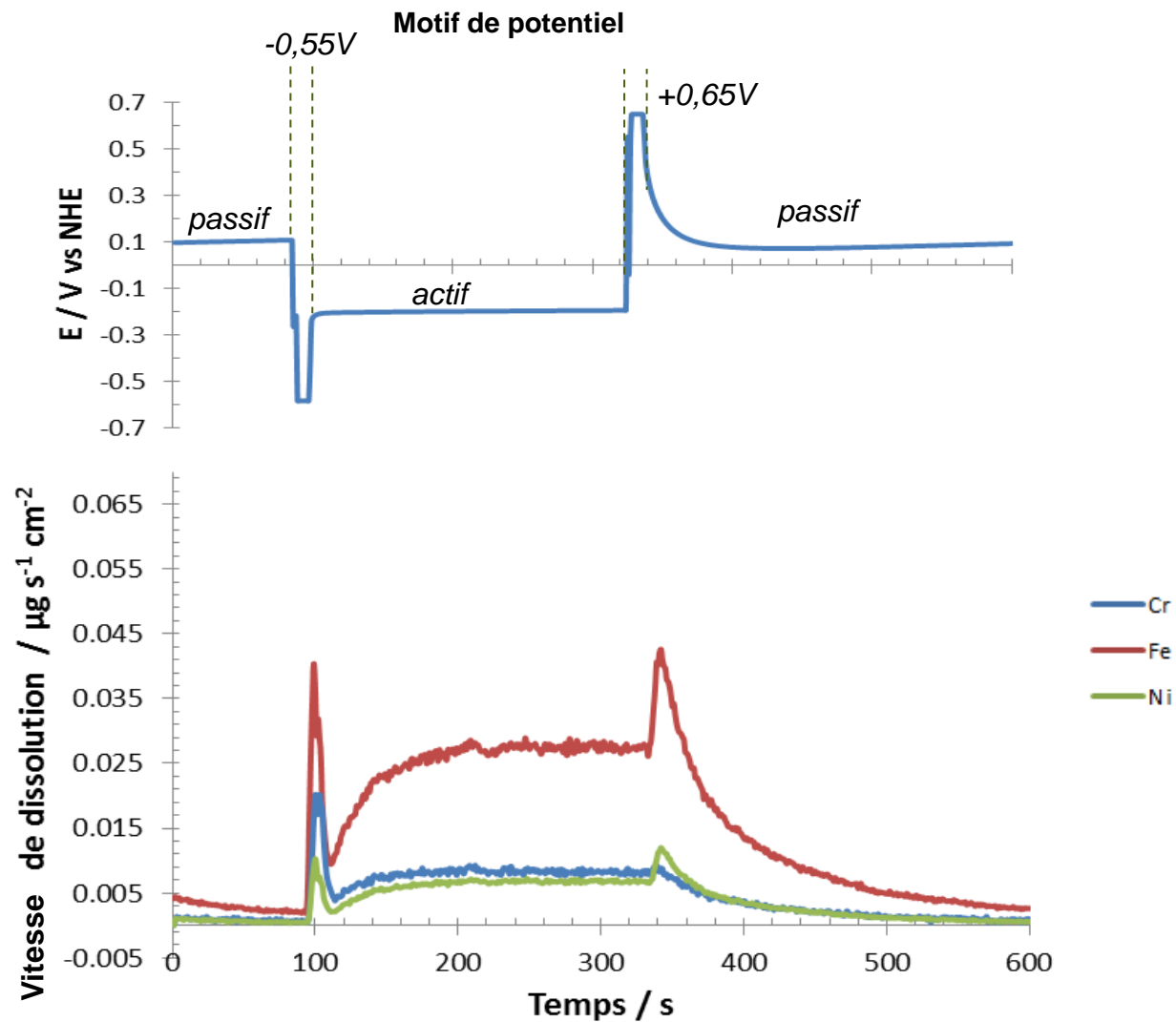
I. Le contexte,  
l'objectif

II. L'outil

III. L'étude

Conclusions

Perspectives



# DISSOLUTION DU SILICIUM

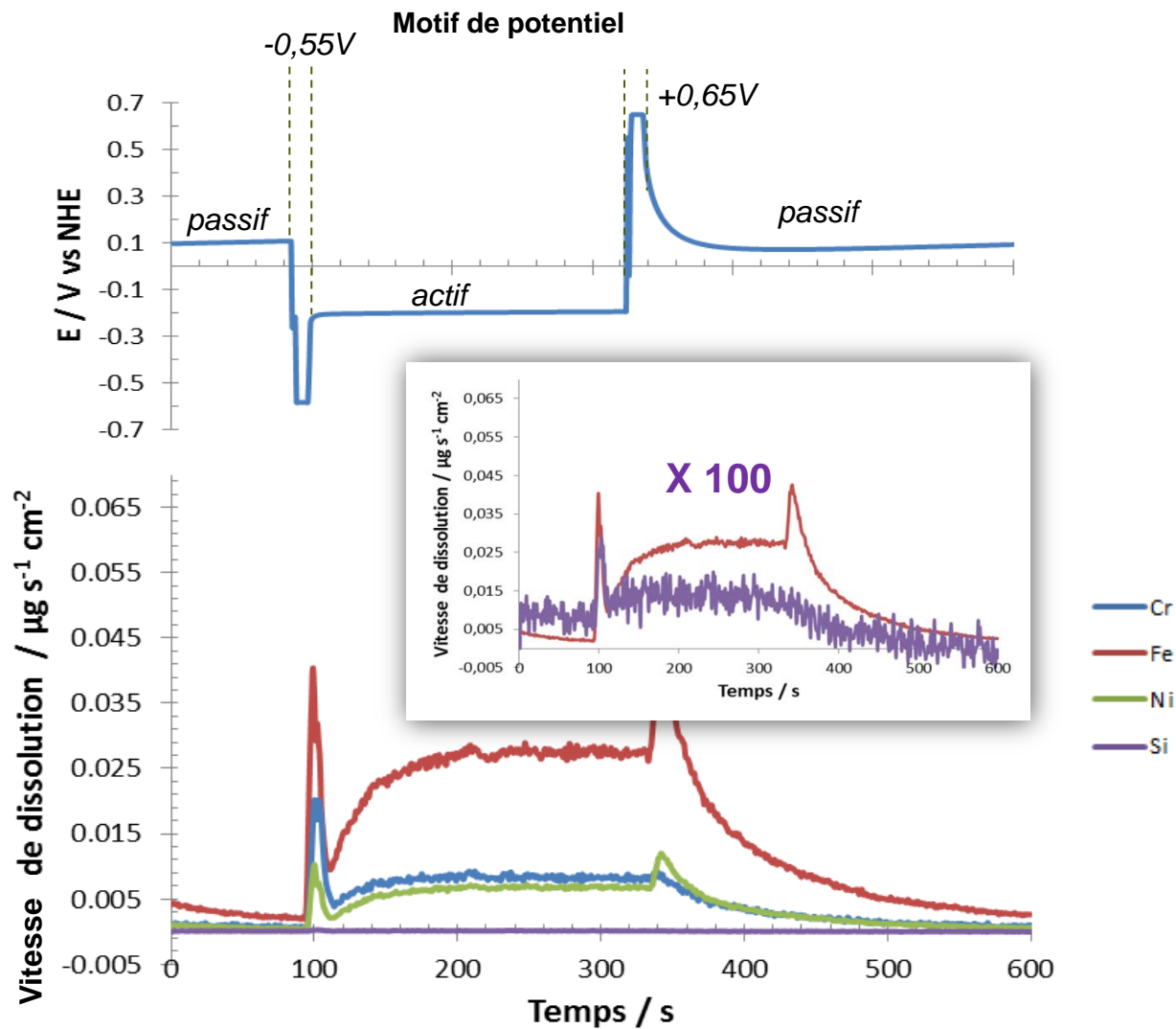
I. Le contexte, l'objectif

II. L'outil

III. L'étude

Conclusions

Perspectives



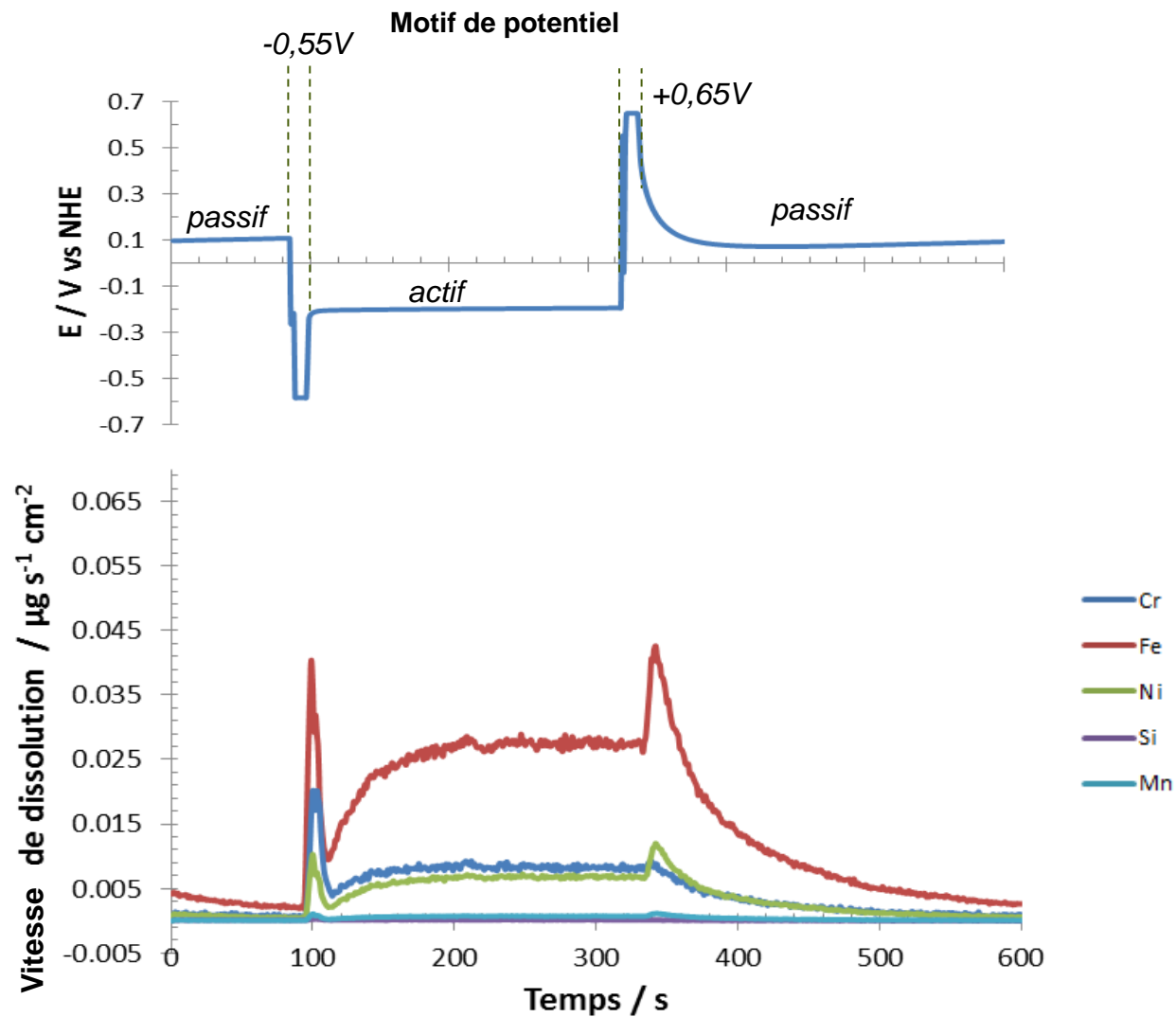
I. Le contexte,  
l'objectif

II. L'outil

III. L'étude

Conclusions

Perspectives



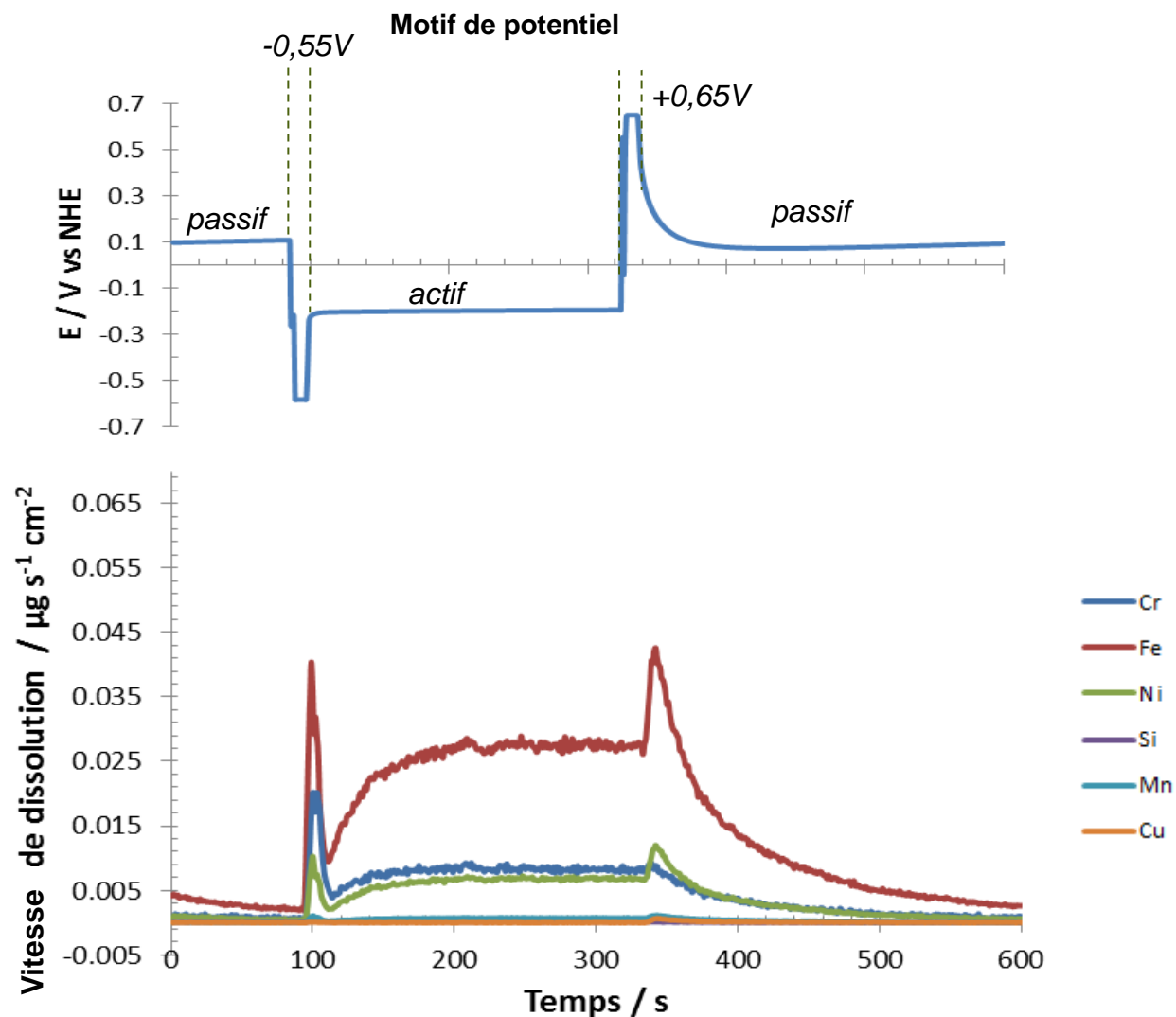
I. Le contexte,  
l'objectif

II. L'outil

III. L'étude

Conclusions

Perspectives



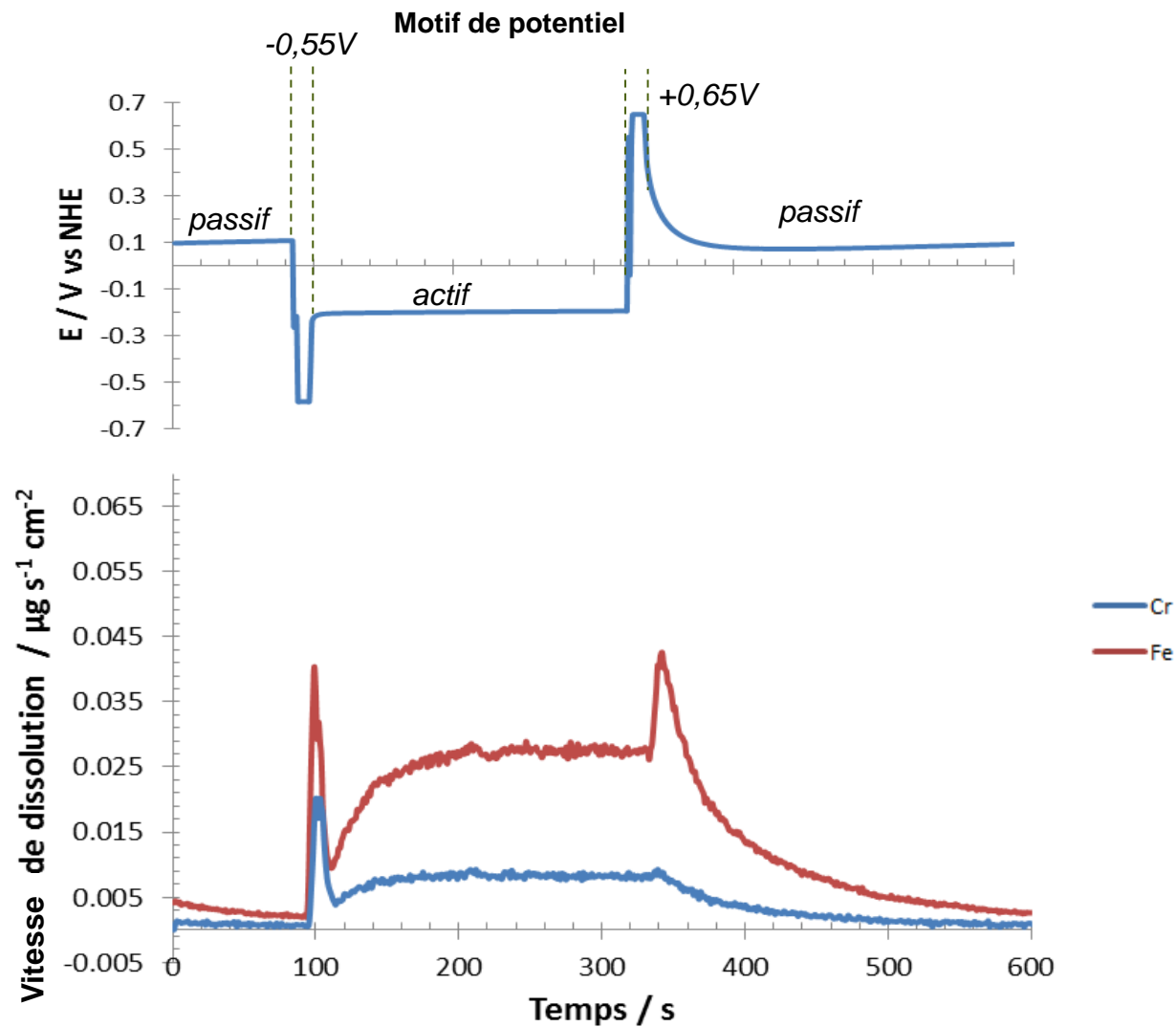
I. Le contexte,  
l'objectif

II. L'outil

III. L'étude

Conclusions

Perspectives





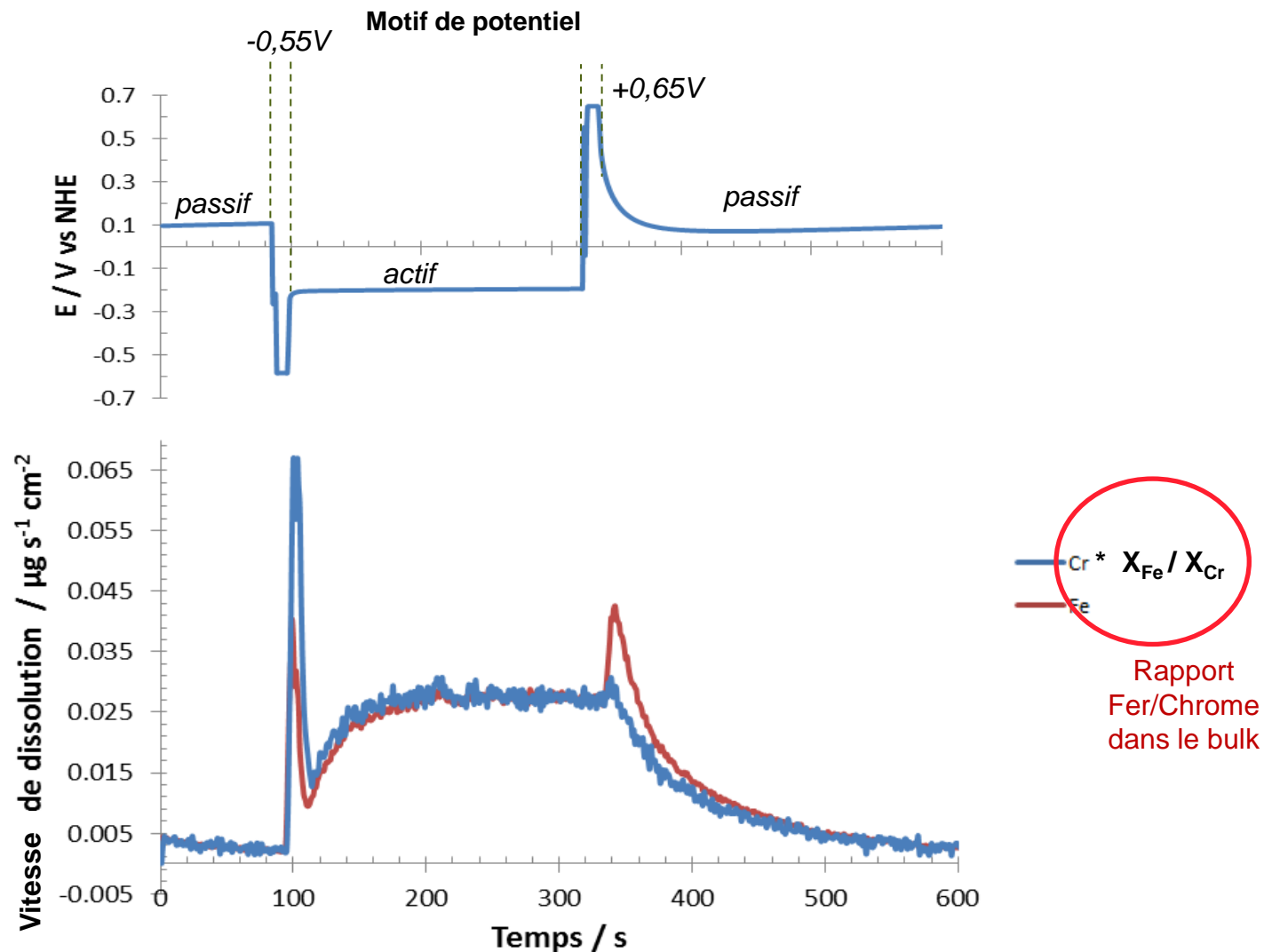
I. Le contexte,  
l'objectif

II. L'outil

III. L'étude

Conclusions

Perspectives



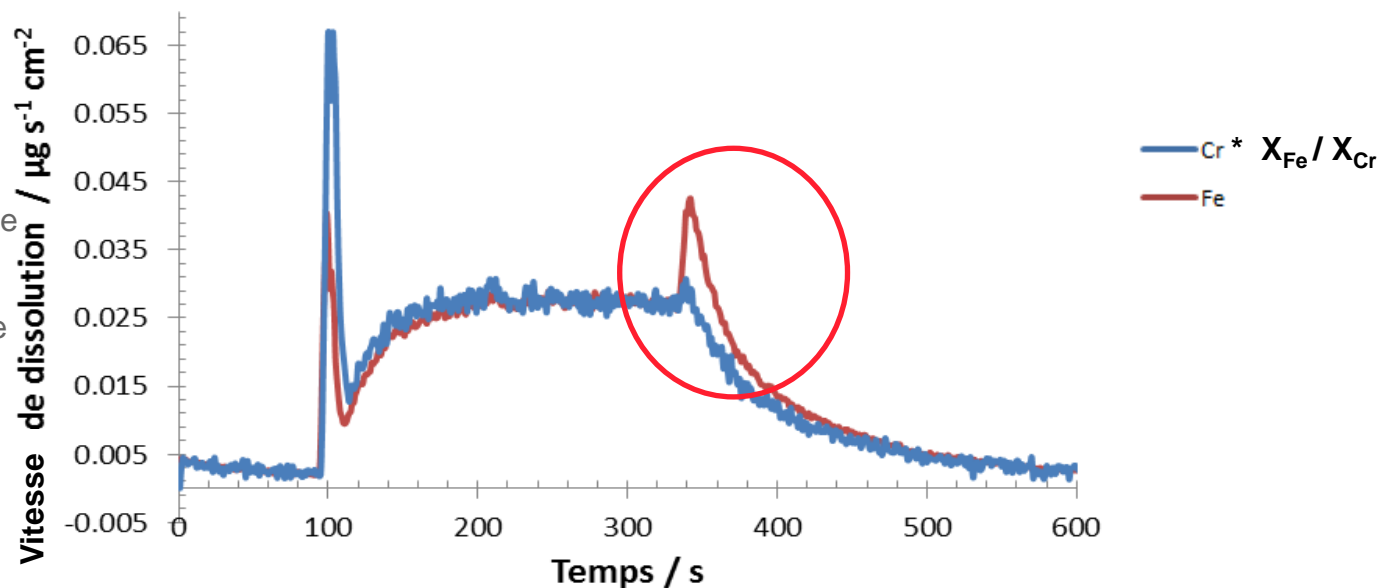
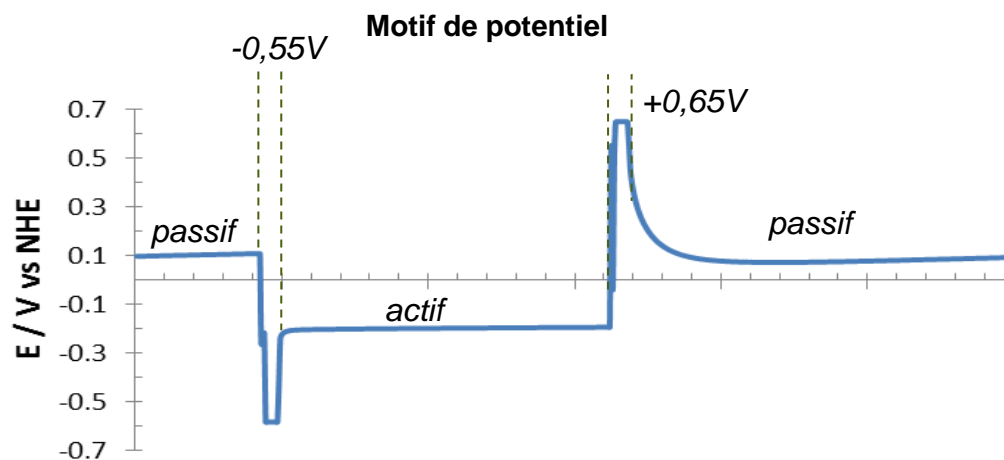
I. Le contexte, l'objectif

II. L'outil

III. L'étude

Conclusions

Perspectives



■ Passivation :  
Cr se dissout - vite  
→ formation de  
la couche passive

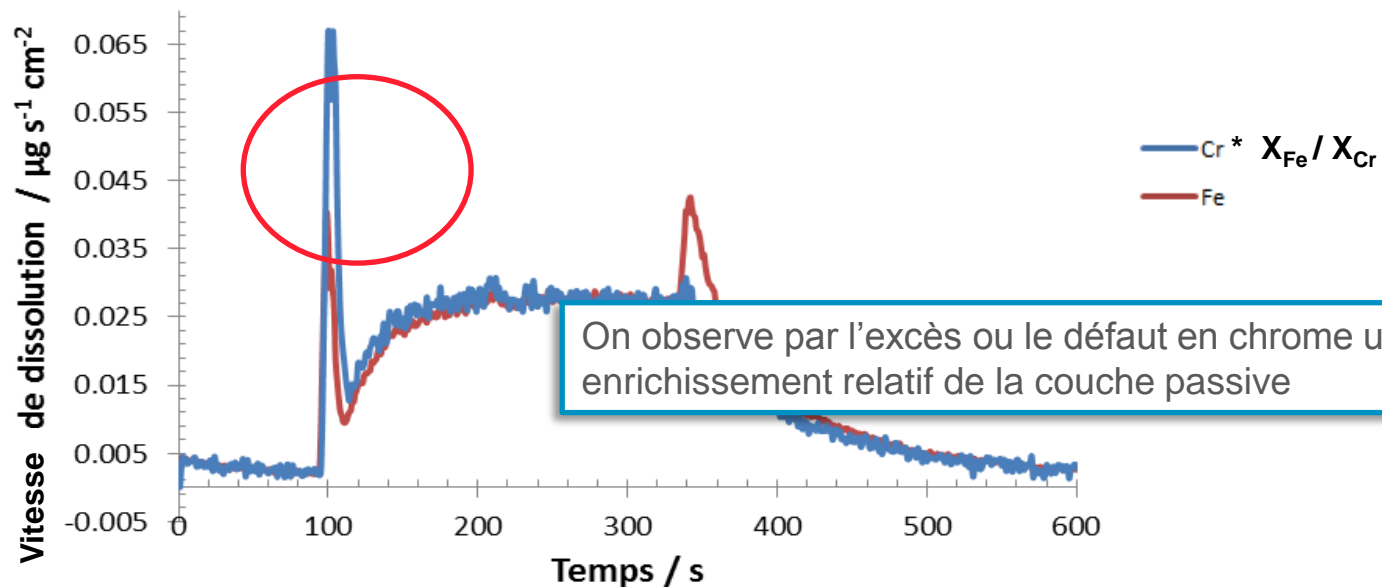
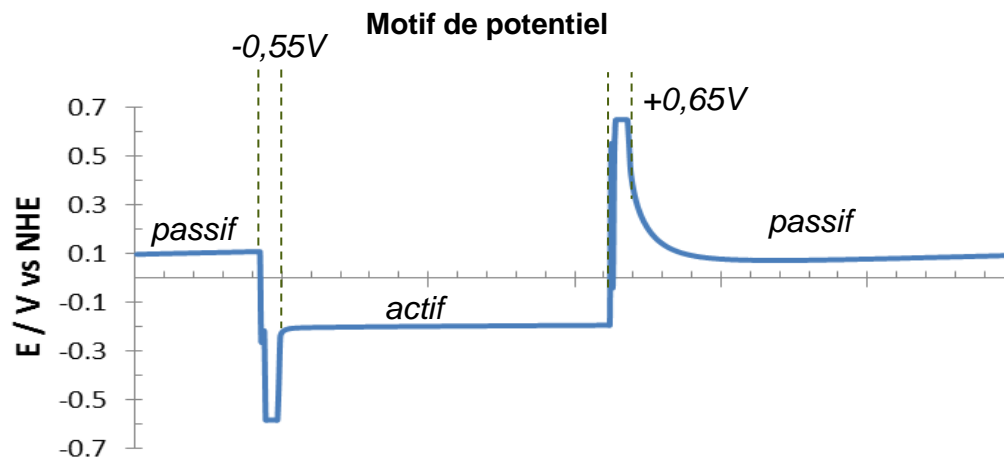
I. Le contexte, l'objectif

II. L'outil

III. L'étude

Conclusions

Perspectives



# NORMALISATION PAR LE FER

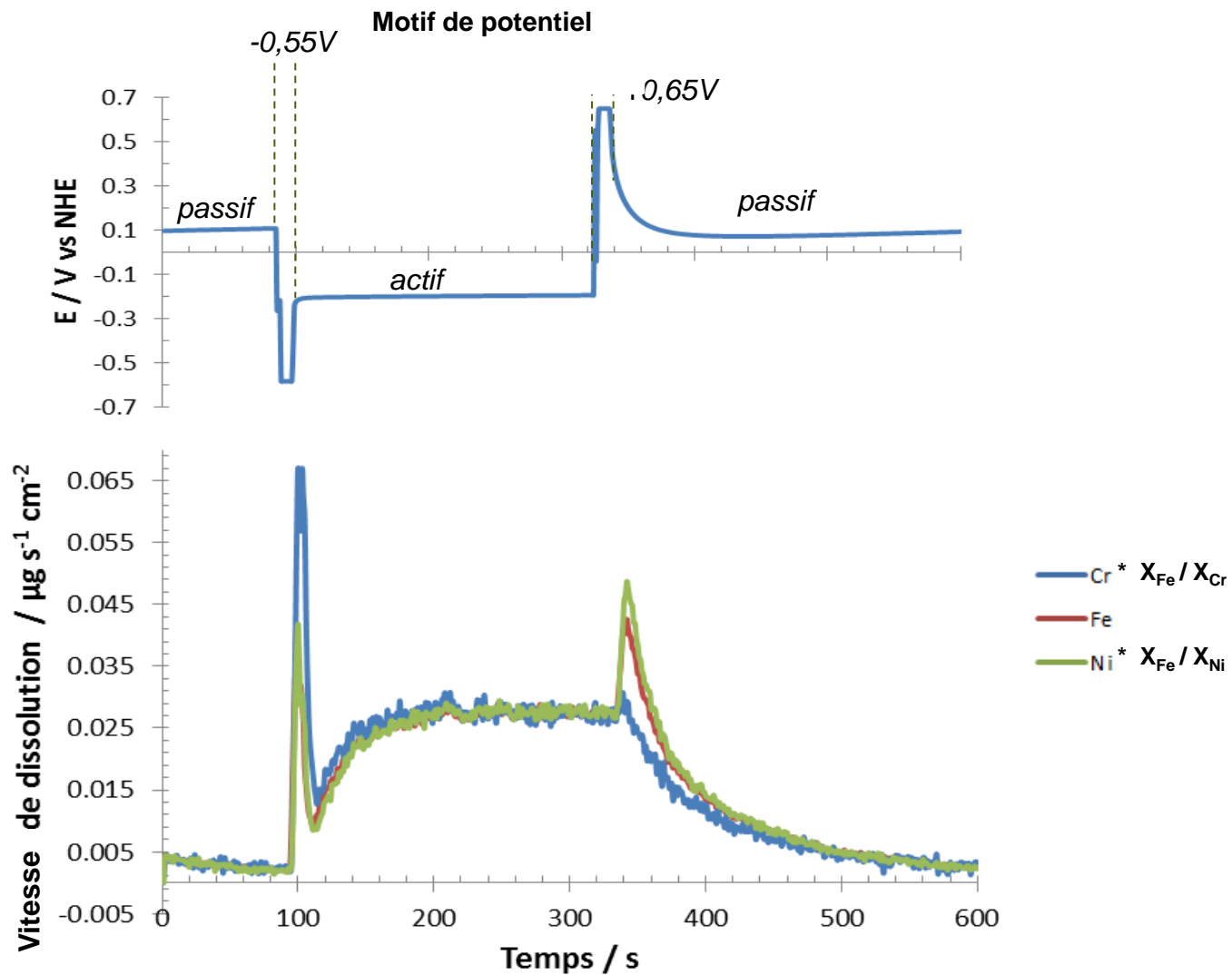
I. Le contexte, l'objectif

II. L'outil

III. L'étude

Conclusions

Perspectives



■ Ni se superpose au Fe

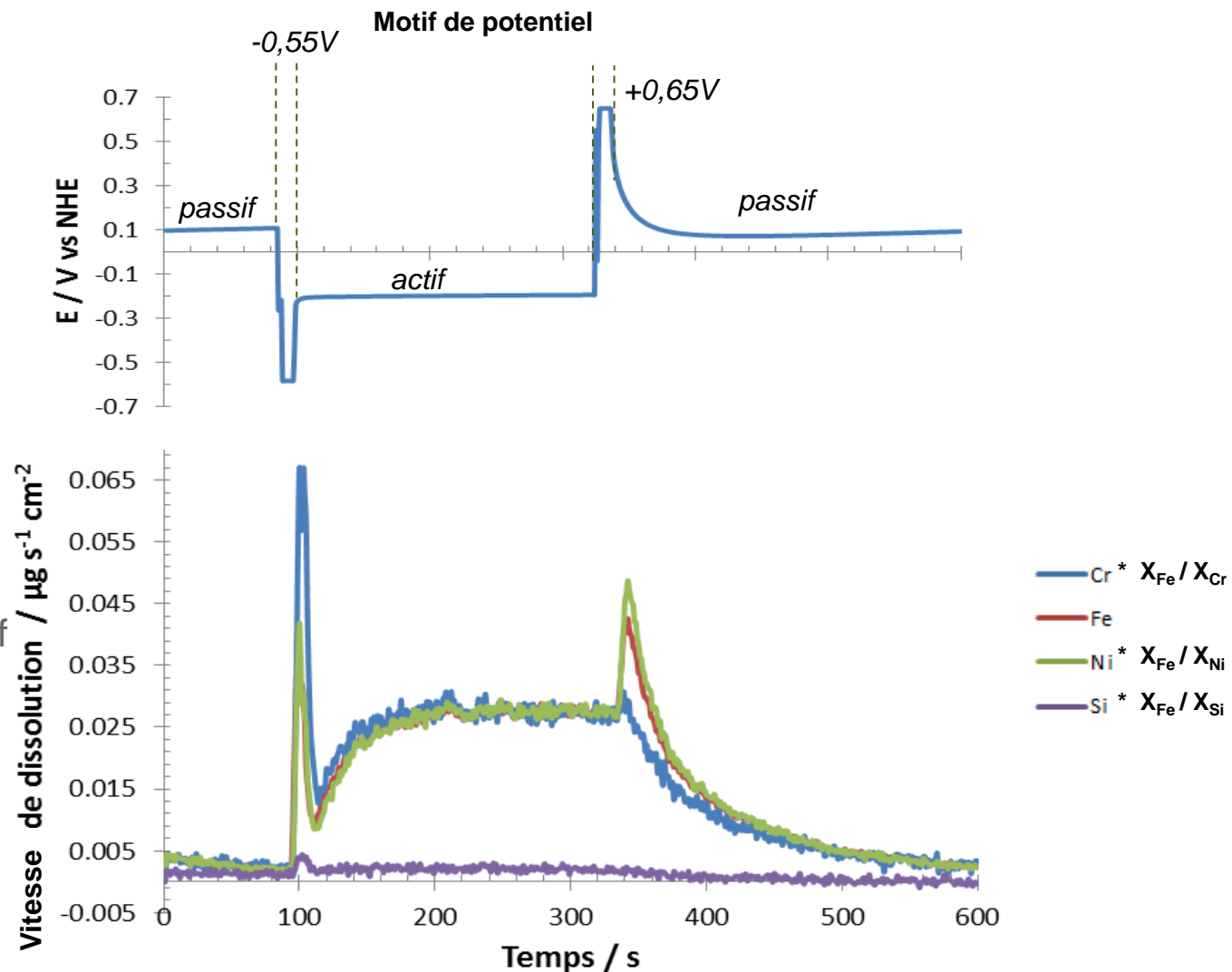
I. Le contexte,  
l'objectif

II. L'outil

III. L'étude

Conclusions

Perspectives



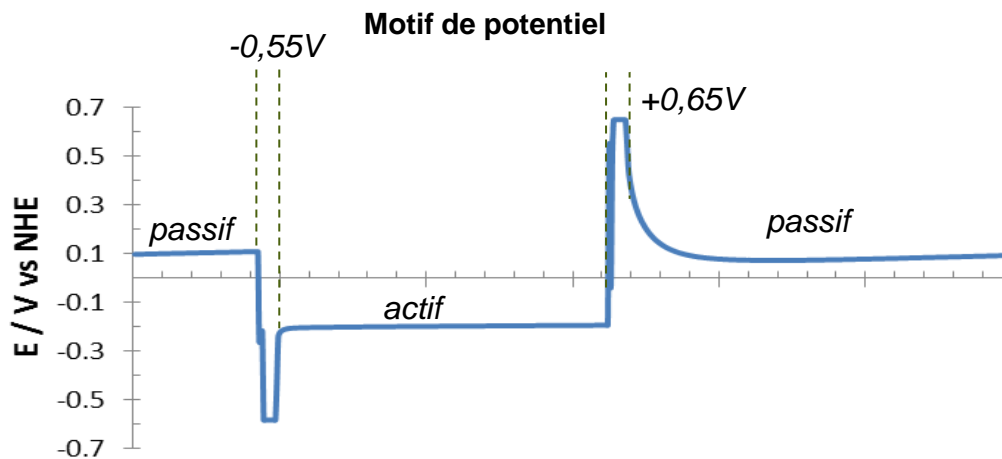
I. Le contexte, l'objectif

II. L'outil

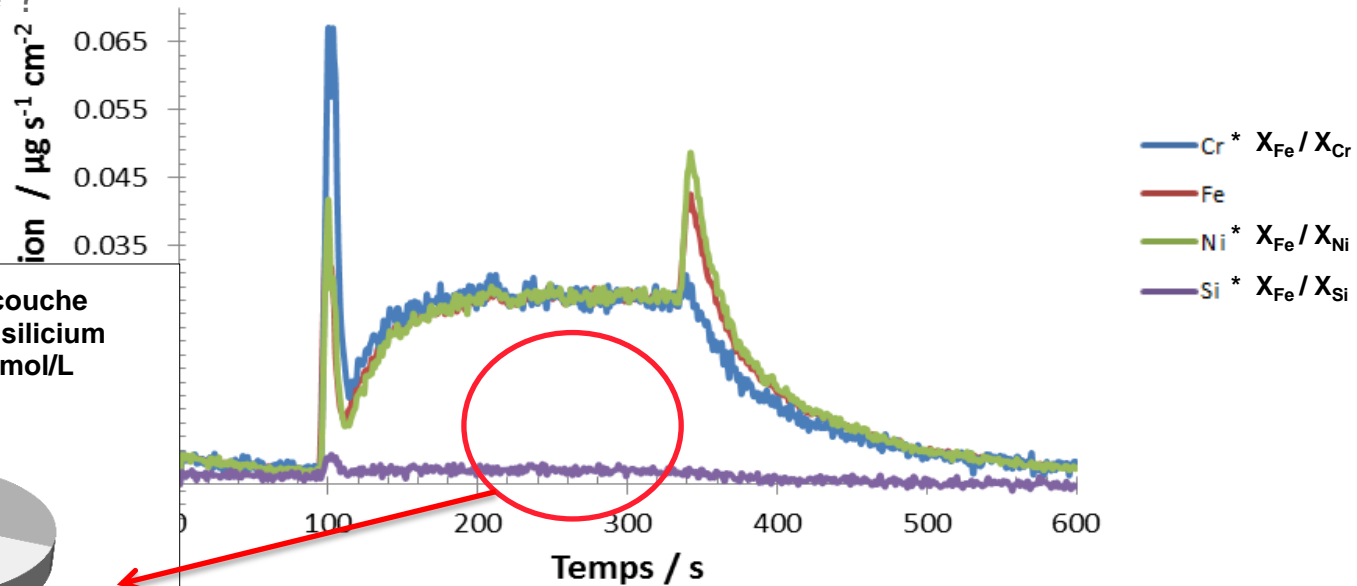
III. L'étude

Conclusions

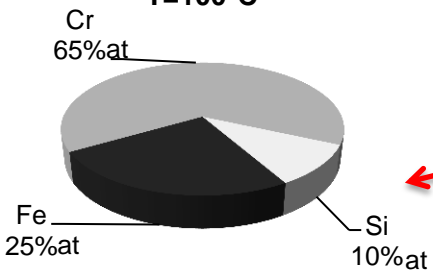
Perspectives



■ Si en surface ?



Analyse XPS de la couche passive de l'acier au silicium en acide nitrique 4mol/L T=100°C



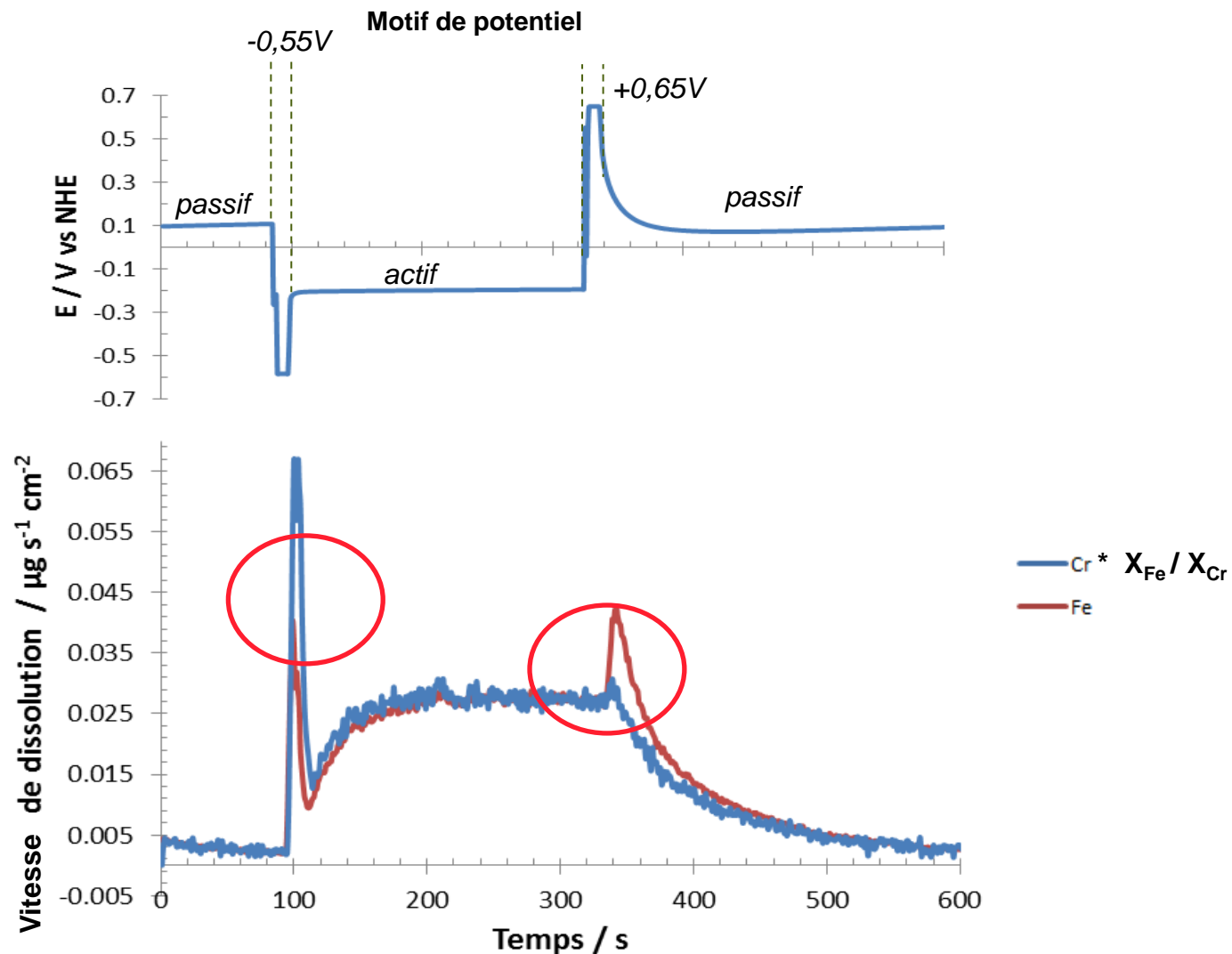
I. Le contexte,  
l'objectif

II. L'outil

III. L'étude

Conclusions

Perspectives



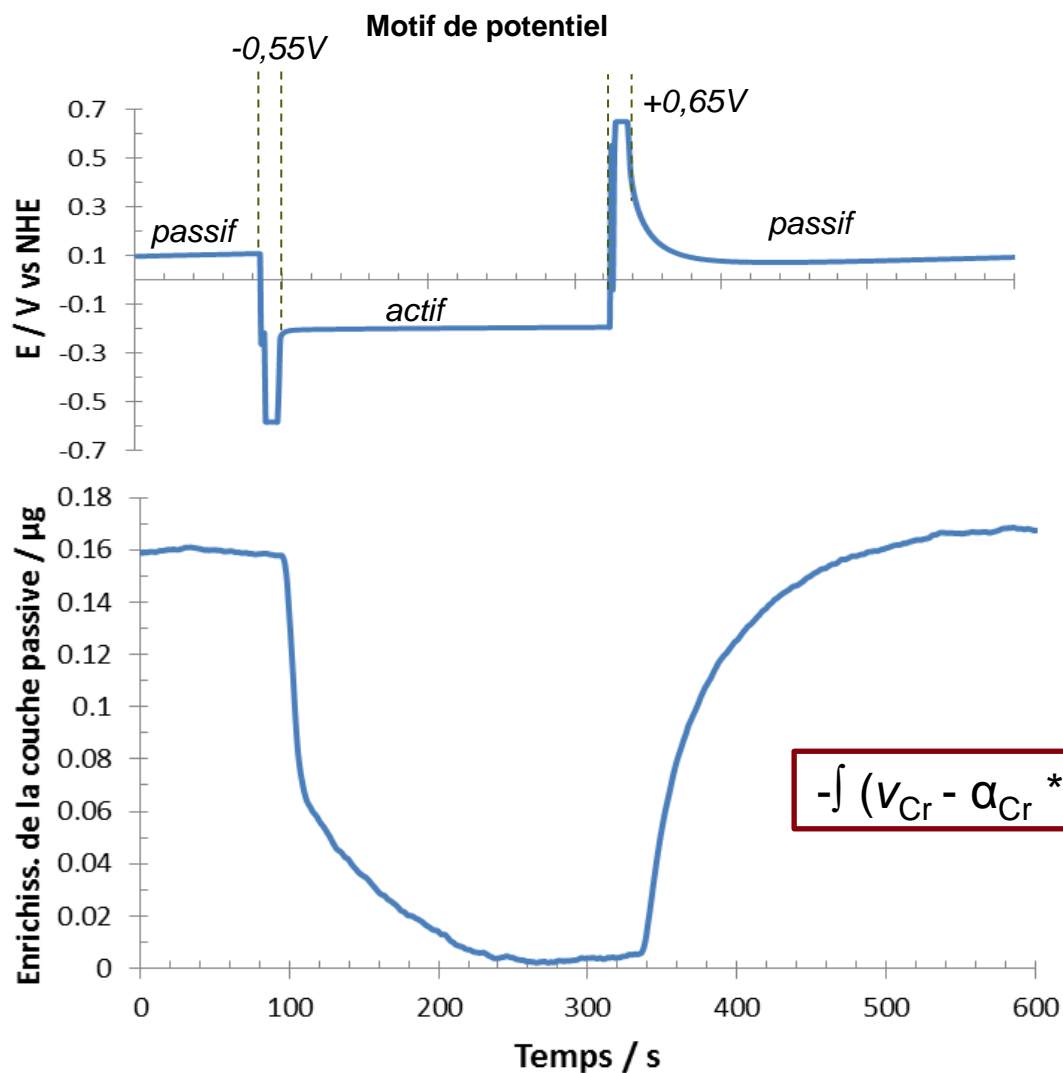
I. Le contexte, l'objectif

II. L'outil

III. L'étude

Conclusions

Perspectives



■ Une image de la formation et dissolution de la couche passive



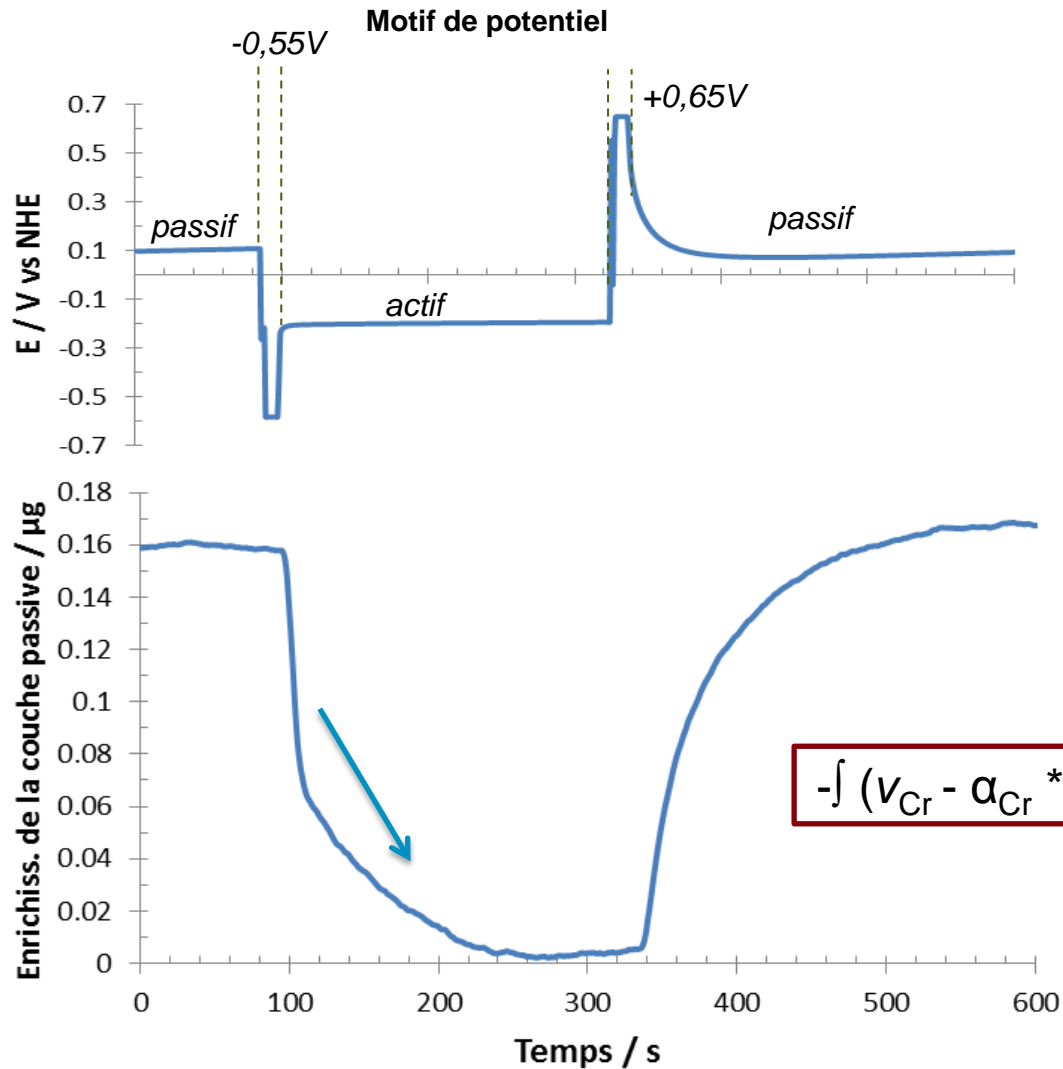
I. Le contexte, l'objectif

II. L'outil

III. L'étude

Conclusions

Perspectives



I. Le contexte, l'objectif

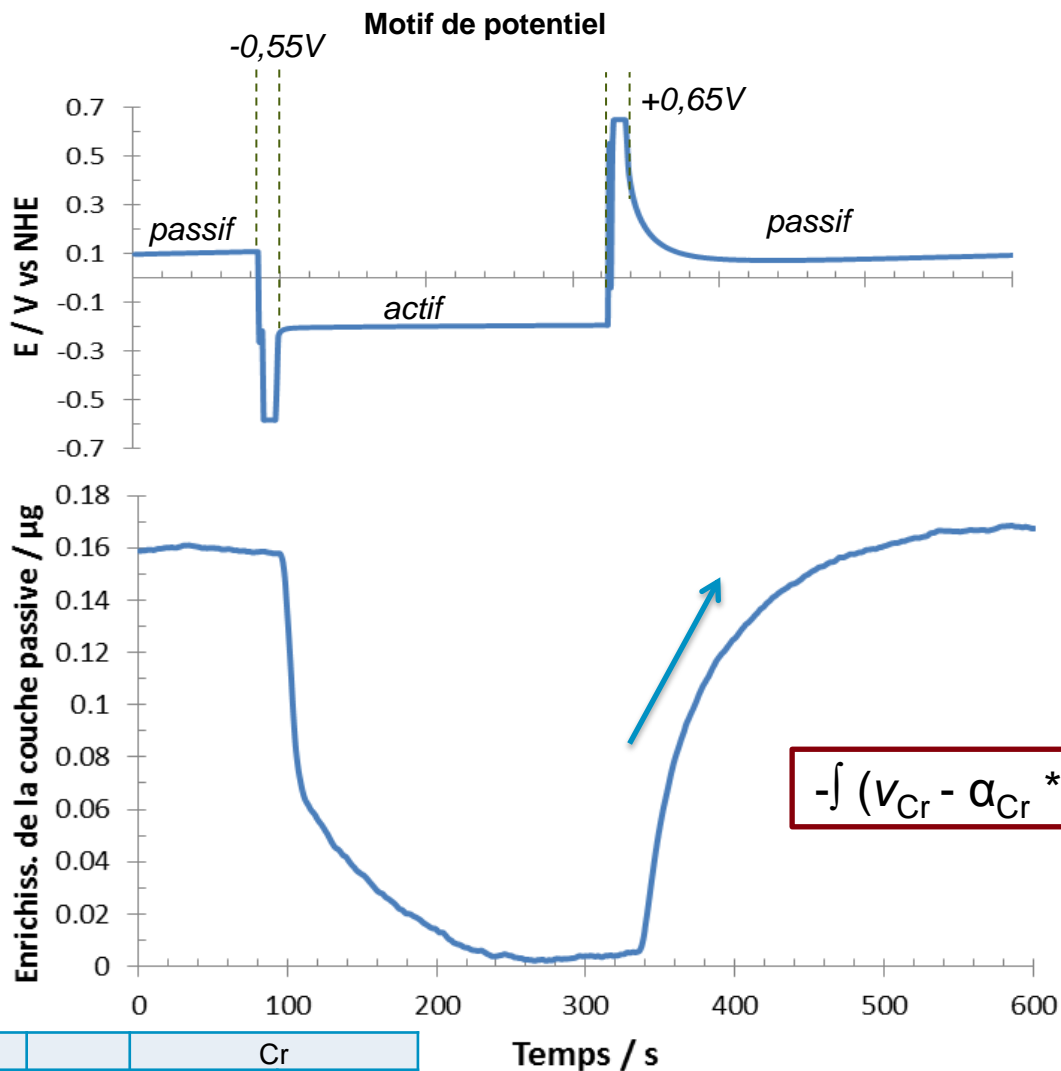
II. L'outil

III. L'étude

Conclusions

Perspectives

■ Formation : Cr oxydé



		Cr	
Enrichissement relatif	µg cm <sup>-2</sup>	0,16	
Densité de l'oxyde supposé associé	g cm <sup>-3</sup>	5,22	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Couche équivalente dissoute	nm	0,31	

# QUEL EST LE POUVOIR PROTECTEUR DE LA COUCHE PASSIVE ?

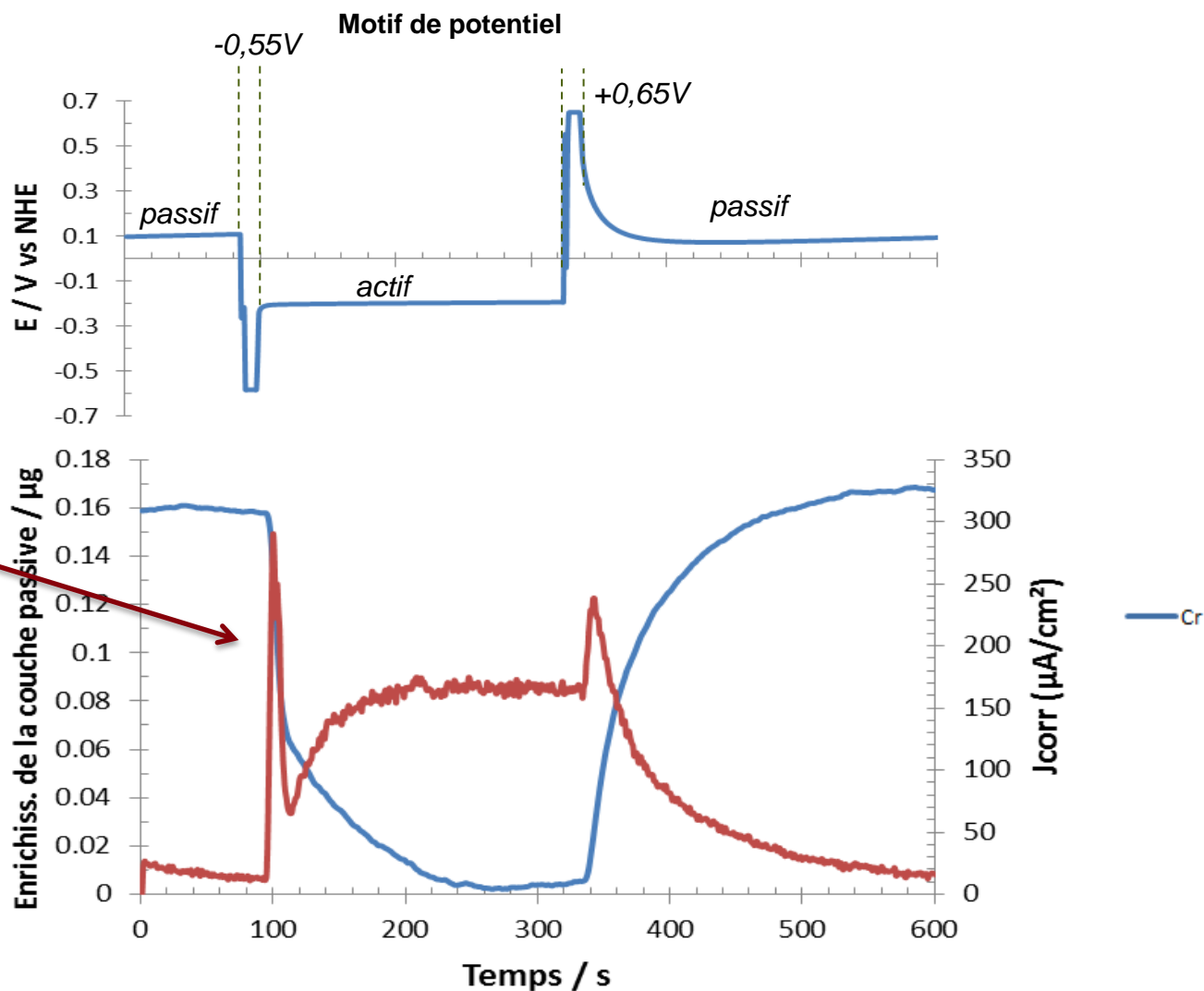
I. Le contexte, l'objectif

II. L'outil

III. L'étude

Conclusions

Perspectives



$J_{\text{dissolution}} =$

$$\sum_m \frac{F * v_m * nm}{M_m}$$

I. Le contexte, l'objectif

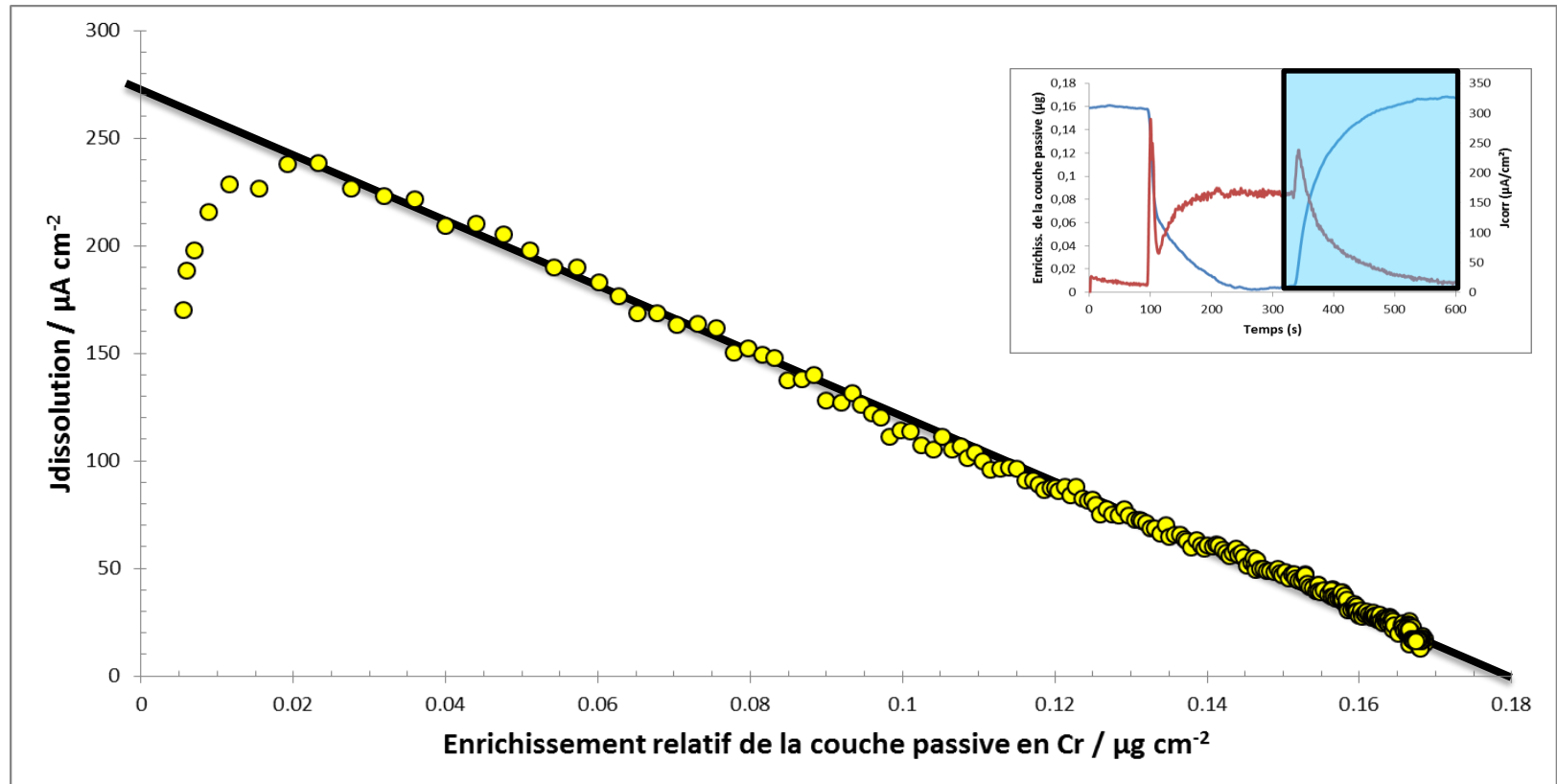
II. L'outil

III. L'étude

Conclusions

Perspectives

$$j_{\text{dissolution}} = f(\text{Enrichissement relatif en Cr})$$



- Dépendance linéaire de la vitesse de dissolution avec l'enrichissement en chrome
- Caractère qu'il sera intéressant de comparer avec d'autres conditions

I. Le contexte,  
l'objectif

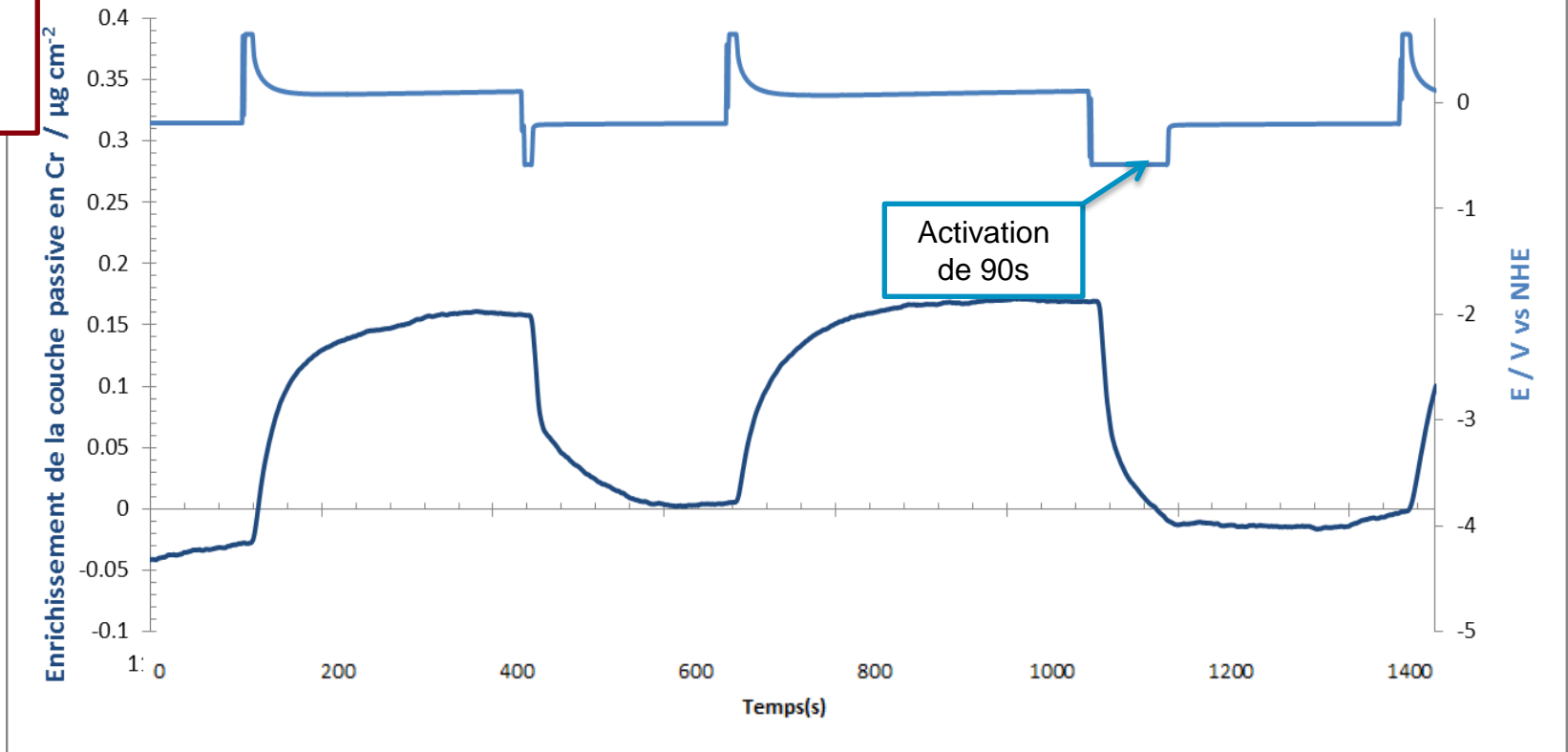
II. L'outil

III. L'étude

Conclusions

Perspectives

## Reproductibilité de l'expérience - enrichissement de la couche passive en chrome alpha ICP



■ Reproductibilité satisfaisante sur deux à trois cycles

I. Le contexte,  
l'objectif

II. L'outil

III. L'étude

**Conclusions**

Perspectives

## Contrôler, comprendre, modéliser

- L'acier enrichi en silicium étudié dans l'acide sulfurique 2mol/L à T° ambiante peut être activé et passivé par électrochimie de façon **stable et reproductible**
- Les dissolutions du chrome et du silicium sont hétérogènes par rapport à celle du fer pendant l'activation et la passivation
- L'enrichissement relatif de la couche passive en chrome peut être calculé
- Cette analyse nous permet d'observer la cinétique de passivation primaire du matériau
- Le silicium semble rester à la surface du matériau

I. Le contexte,  
l'objectif

II. L'outil

III. L'étude

Conclusions

**Perspectives**

## Contrôler, comprendre, modéliser

- Comparer des essais de passivation avec des analyses XPS  
→ Le silicium reste-t-il bien à la surface du matériau ?
- Etude paramétrique pour déterminer les meilleures conditions d'activation/passivation
- Réaliser ces mêmes expériences en acide nitrique

*Merci pour votre attention !*

## Remerciements

Badji H., Bataillon C., Benoit M., Bigot M., Brijou-Mokrani N., Cavaliere N., Deblonde C-A., Demizieux M-C., Dufrenoy T., Fallet A., Fauvet P., Geneve O., Gharbi O., Heurthault S., Laghoutaris P., Pasquier-Tilliette S., Puga B., Rivollier M., Robin R., Shkirskij V., Soulié V., Zhou P.

## Le partenaire industriel



Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives  
Centre de Saclay | 91191 Gif-sur-Yvette Cedex  
T. +33 (0)1 XX XX XX XX | F. +33 (0)1 XX XX XX XX

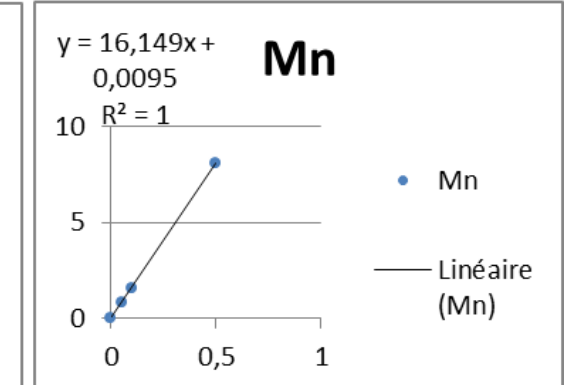
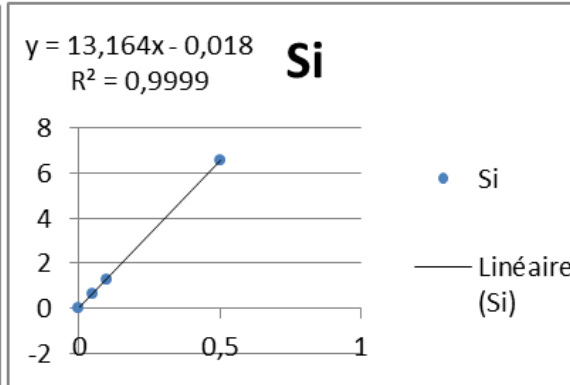
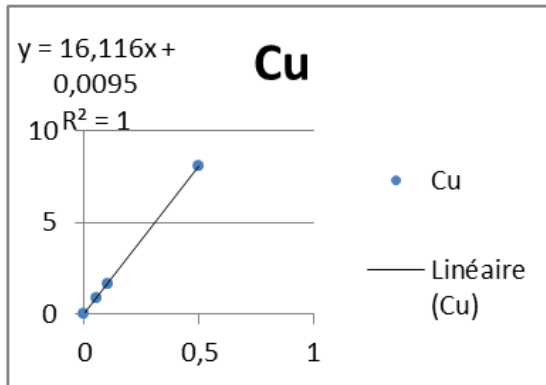
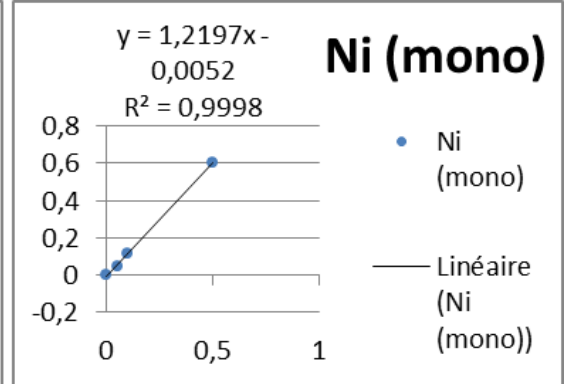
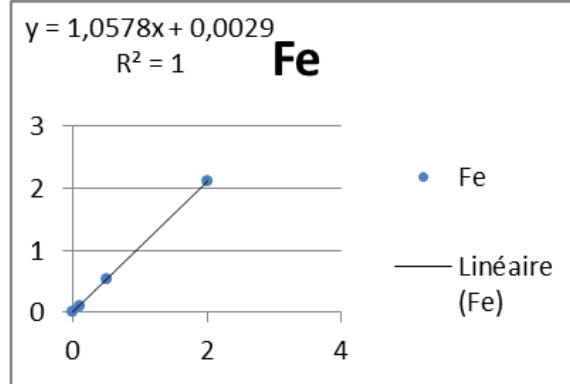
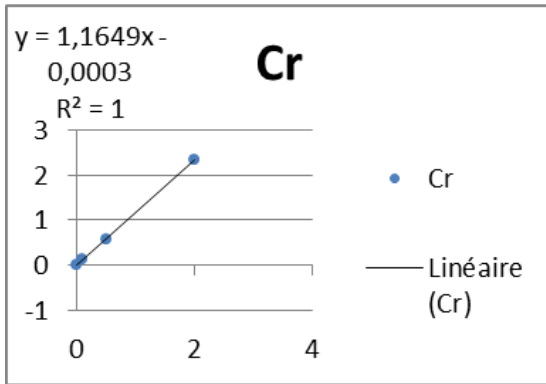
Direction  
Département  
Service

Etablissement public à caractère industriel et commercial | R.C.S Paris B 775 685 019





# ETALONNAGE DE L'ICP-OES



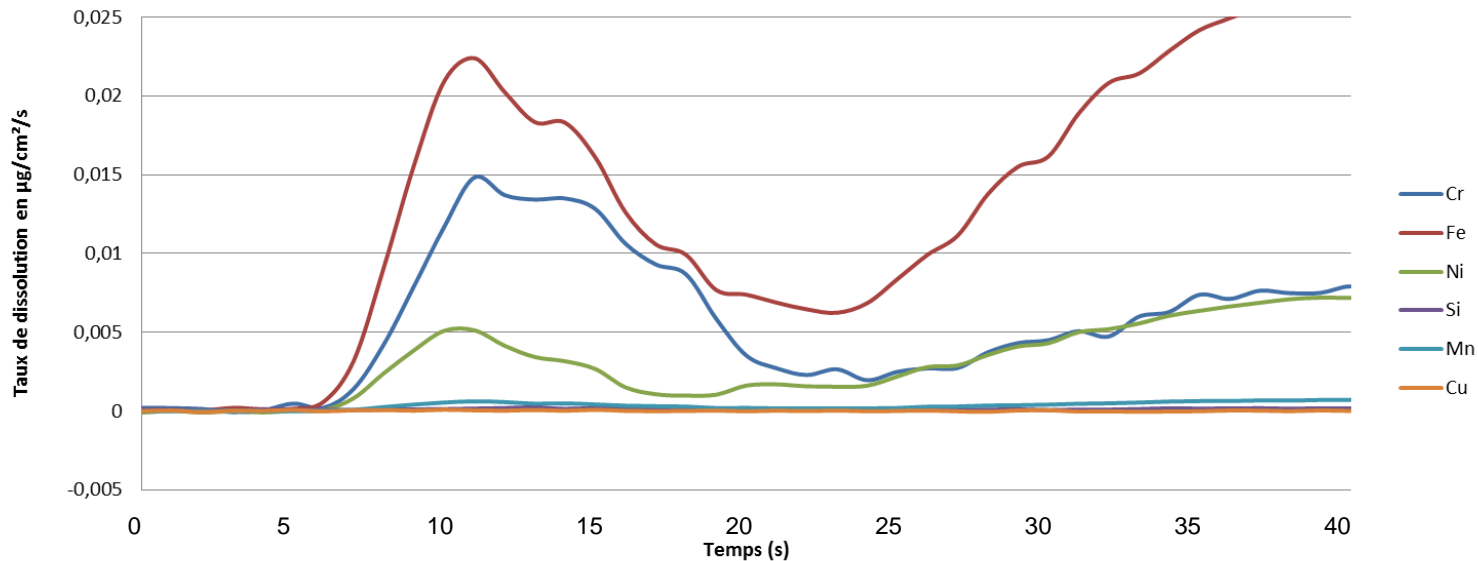
	Cr	Fe	Ni	Si	Mn	Cu
C2σ (ppb)	7,86	3,44	2,42	5,85	0,61	1,27

# INTÉGRATION DES ÉLÉMENTS PENDANT L'ACTIVATION

Cr	Fe	Ni	Si	Mn	Cu
0,2073 µg	0,3856 µg	0,0936 µg	0,0019 µg	0,0103 µg	0,0008 µg

	Qe/QFe	Xe/Xfe	
α Cr	0,538	0,301	hétérogène
α Ni	0,243	0,246	homogène
α Si	0,005	0,066	hétérogène
α Mn	0,027	0,031	homogène
α Cu	0,002	0,003	homogène

Suivi par ICP-OES d'activation de l'acier au silicium par application de potentiels  $E_{\text{activation}} = -0,55\text{V}$  vs NHE pendant 10sec

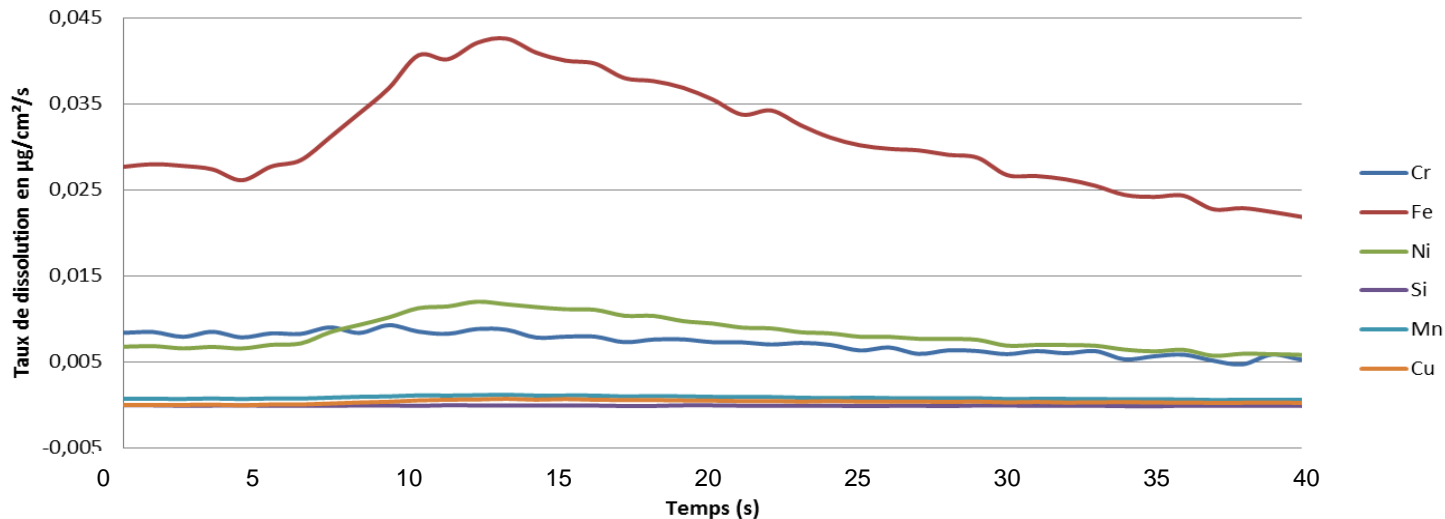


# INTÉGRATION DES ÉLÉMENTS PENDANT LA PASSIVATION

Cr	Fe	Ni	Si	Mn	Cu
0,173 µg	0,725 µg	0,194 µg	-0,002 µg	0,019 µg	0,007 µg

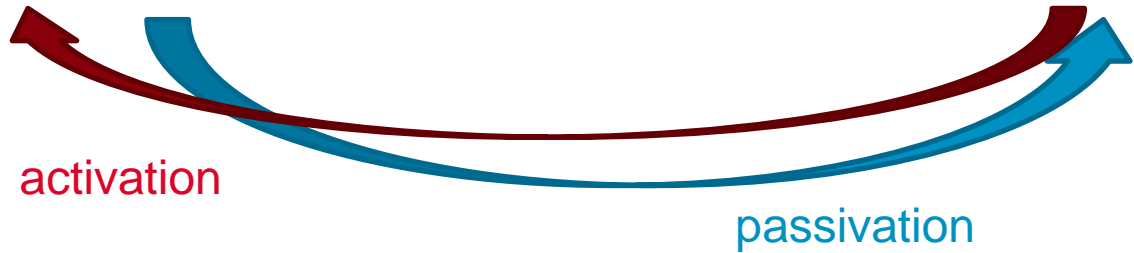
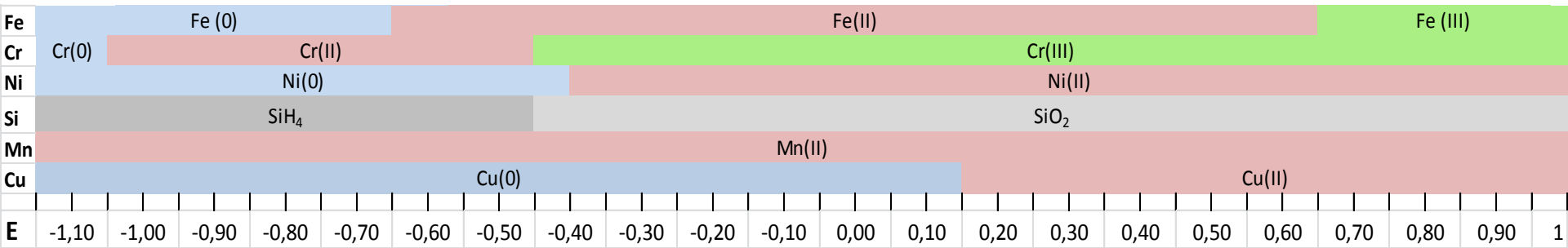
	Qe/QFe	Xe/Xfe	
α Cr	0,238	0,301	hétérogène
α Ni	0,268	0,246	homogène
α Si	-0,002	0,066	hétérogène
α Mn	0,027	0,031	homogène
α Cu	0,010	0,003	hétérogène

Suivi par ICP-OES de passivation de l'acier au silicium par application de potentiel  $E_{\text{passivation}} = 0,65\text{V}$  après  $E_{\text{activation}} = -0,55\text{V}$  vs NHE pendant 10sec



# ÉPAISSEUR DE COUCHE THÉORIQUE EN FONCTION DES QUANTITÉS ÉLÉMENTAIRES DISSOUTES PENDANT L'ACTIVATION

		Cr	Fe	Si	Somme
$jv_e$ (quantité dissoute)	$\mu\text{g}/\text{cm}^2$	0,2073	0,3856	nc	
Densité de l'oxyde supposé associé	$\text{g}/\text{cm}^3$	5,22 $\text{Cr}_2\text{O}_3$	5,24 $\text{Fe}_2\text{O}_3$	2,65 $\text{SiO}_2$	
Couche équivalente dissoute	nm	0,3971	0,7359	0,00	1,133



■ Hydra & Medusa™

## L'écoulement dans la cellule a-t-il un impact sur l'électrochimie ?

- Cellule ICP : assimilé à un écoulement laminaire plan parfait  $\rightarrow Re( ICP) = VL/v$
- Electrode à disque tournant  $\rightarrow Re(RDE) = r^2\Omega/ v$

$$\rightarrow VL=r^2\Omega$$

$$\Omega = 12\text{tours/min}$$

Minimum possible = 37tours/min

$Re = 30$  (même ordre de grandeur)

- Activation préalable de 10s à -0,55V vs NHE,
- Tracé de la courbe à 0,5mV/s.

Avec :

V la vitesse du fluide,

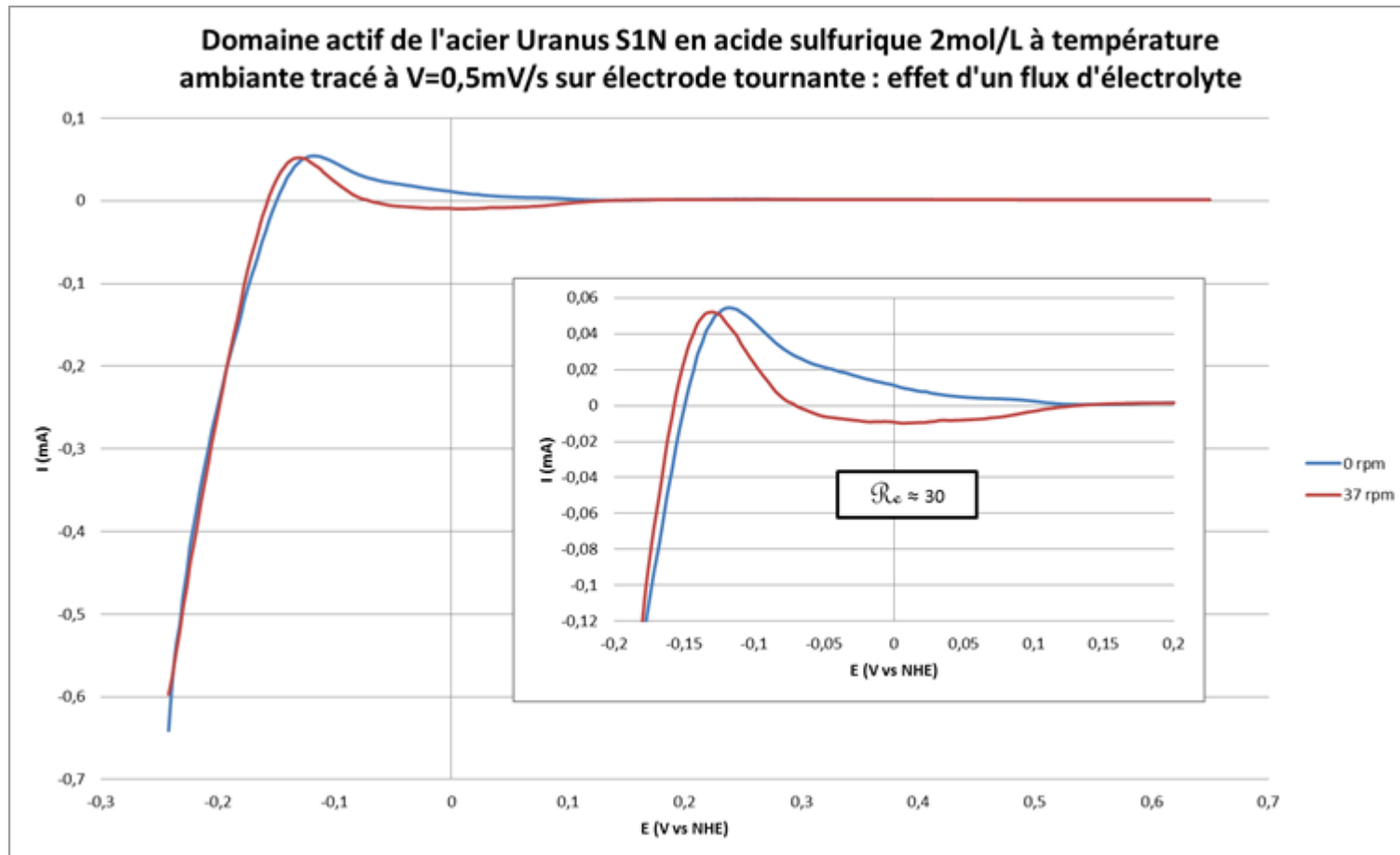
L la longueur caractéristique (contact avec l'échantillon)

v la viscosité cinématique du fluide (abaques de la littérature)

r le rayon de l'électrode

$\Omega$  la vitesse de rotation

L'écoulement dans la cellule a-t-il un impact sur l'électrochimie ?



## L'écoulement dans la cellule a-t-il un impact sur l'électrochimie ?

- Les courants de réduction du proton (majoritaire)  $<0,2V$  vs NHE et passif  $>0,2V$  sont bien superposables
- L'intensité du pic actif est identique dans les deux cas
- « Epaulement » à droite du pic d'activité plus important sans rotation

→ Impact faible vis-à-vis des expériences en cours



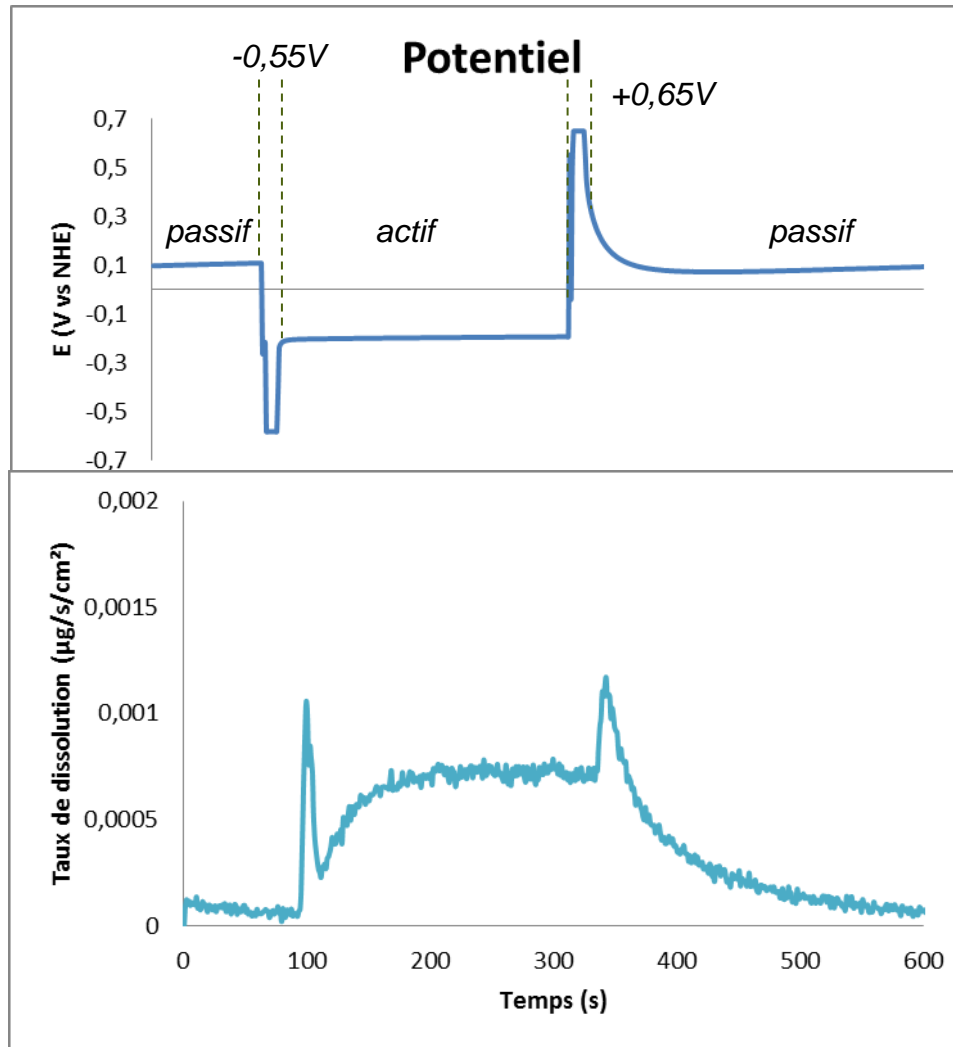
I. Le contexte,  
l'objectif

II. L'outil

III. L'étude

Conclusions

Perspectives



■ Que se passe-t-il si on prend le Mn comme référence ?

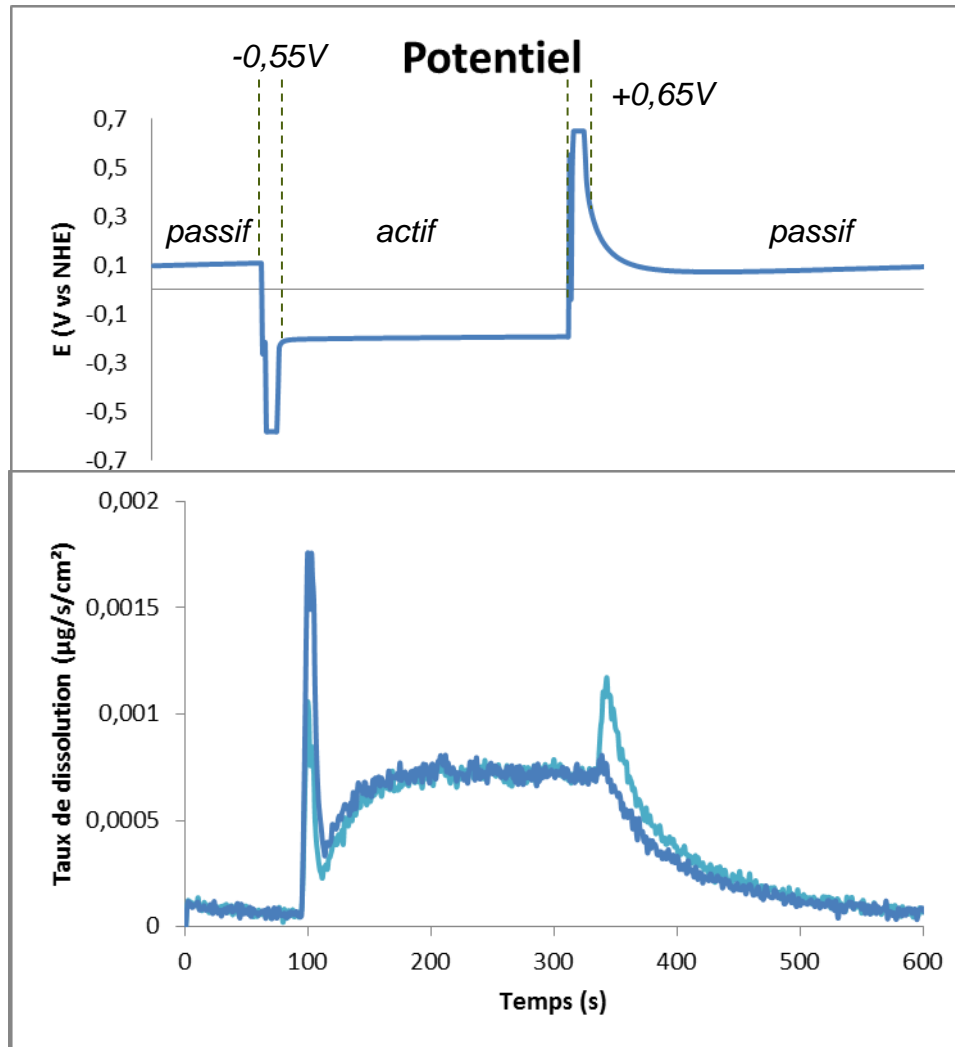
I. Le contexte, l'objectif

II. L'outil

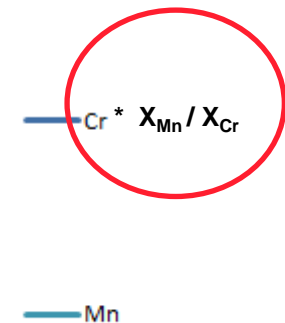
III. L'étude

Conclusions

Perspectives



■ Que se passe-t-il si on prend le Mn comme référence ?



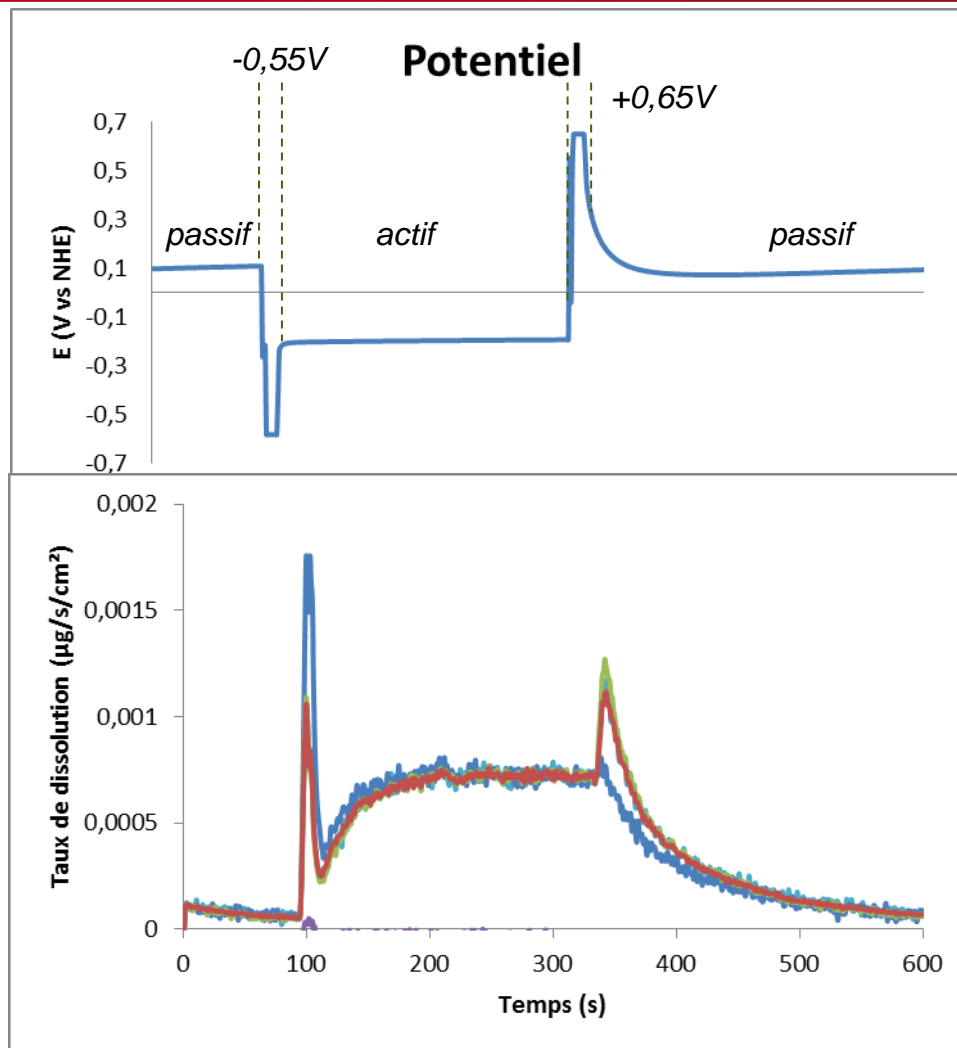
I. Le contexte,  
l'objectif

II. L'outil

III. L'étude

Conclusions

Perspectives



■ Que se passe-t-il si on prend le Mn comme référence ?

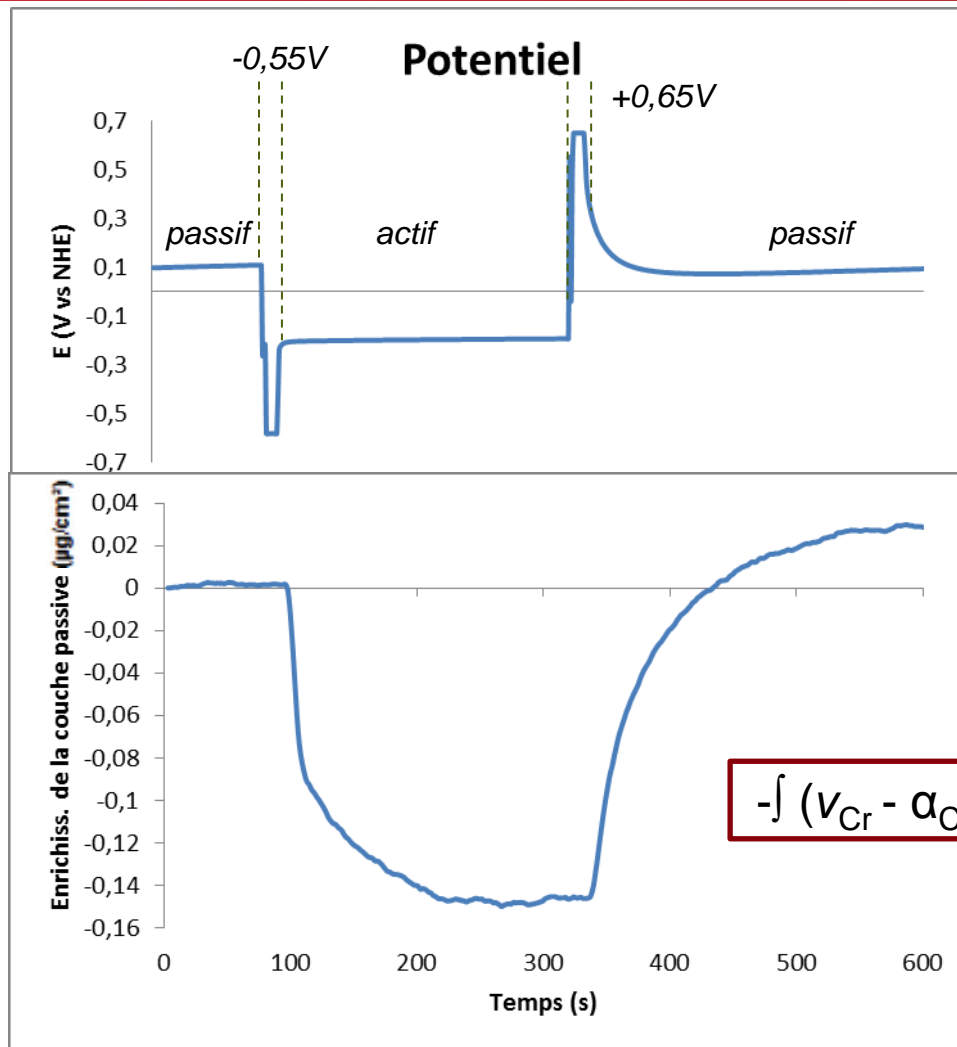
I. Le contexte,  
l'objectif

II. L'outil

III. L'étude

Conclusions

Perspectives



■ Fe ou Mn en  
référence  
donnent un  
résultat  
équivalent

I. Le contexte,  
l'objectif

II. L'outil

**III. L'étude**

Conclusions

Perspectives

	SDL	ICP	Analyse chimique de la coulée	Ecart type
<b><math>\alpha_{Cr}</math></b>	0.3145	0.3012	0.2900	0.0123

- La valeur de  $\alpha$  (analyse SDL ou ICP dans l'actif) modifie la pente globale

## SENSIBILITÉ AU COEFFICIENT ALPHA

I. Le contexte,  
l'objectif

II. L'outil

III. L'étude

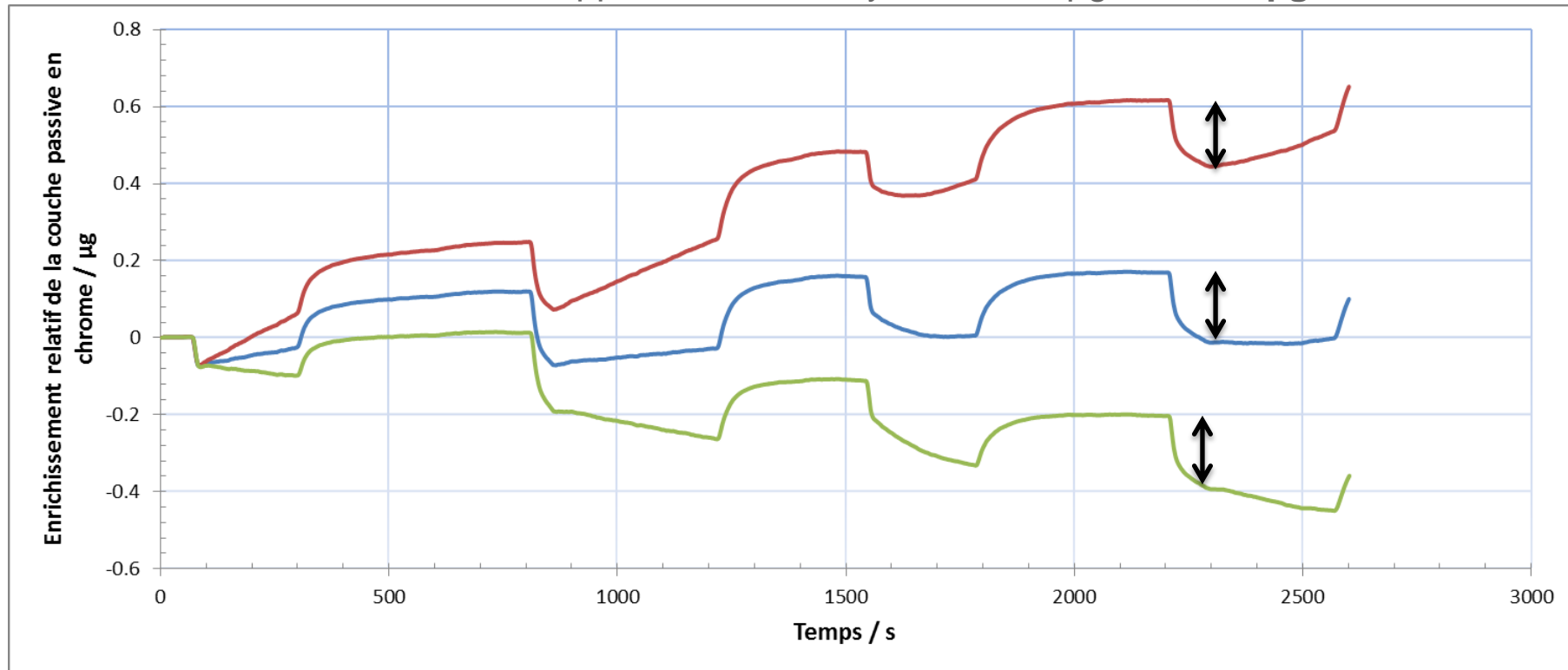
Conclusions

Perspectives

	SDL	ICP	Analyse chimique de la coulée	Ecart type
$\alpha\text{Cr}$	0.3145	0.3012	0.2900	0.0123

— alpha analyse SDL  
 — alpha ICP-OES (domaine actif)  
 — alpha analyse coulée

- mais l'enrichissement relatif varie très peu  
 ex : ici la couche s'appauvrit au 3<sup>ème</sup> cycle de  $0,18\mu\text{g} \pm 0,013\mu\text{g}$



## CHROME EN EXCÈS AU COURS D'UN CYCLE

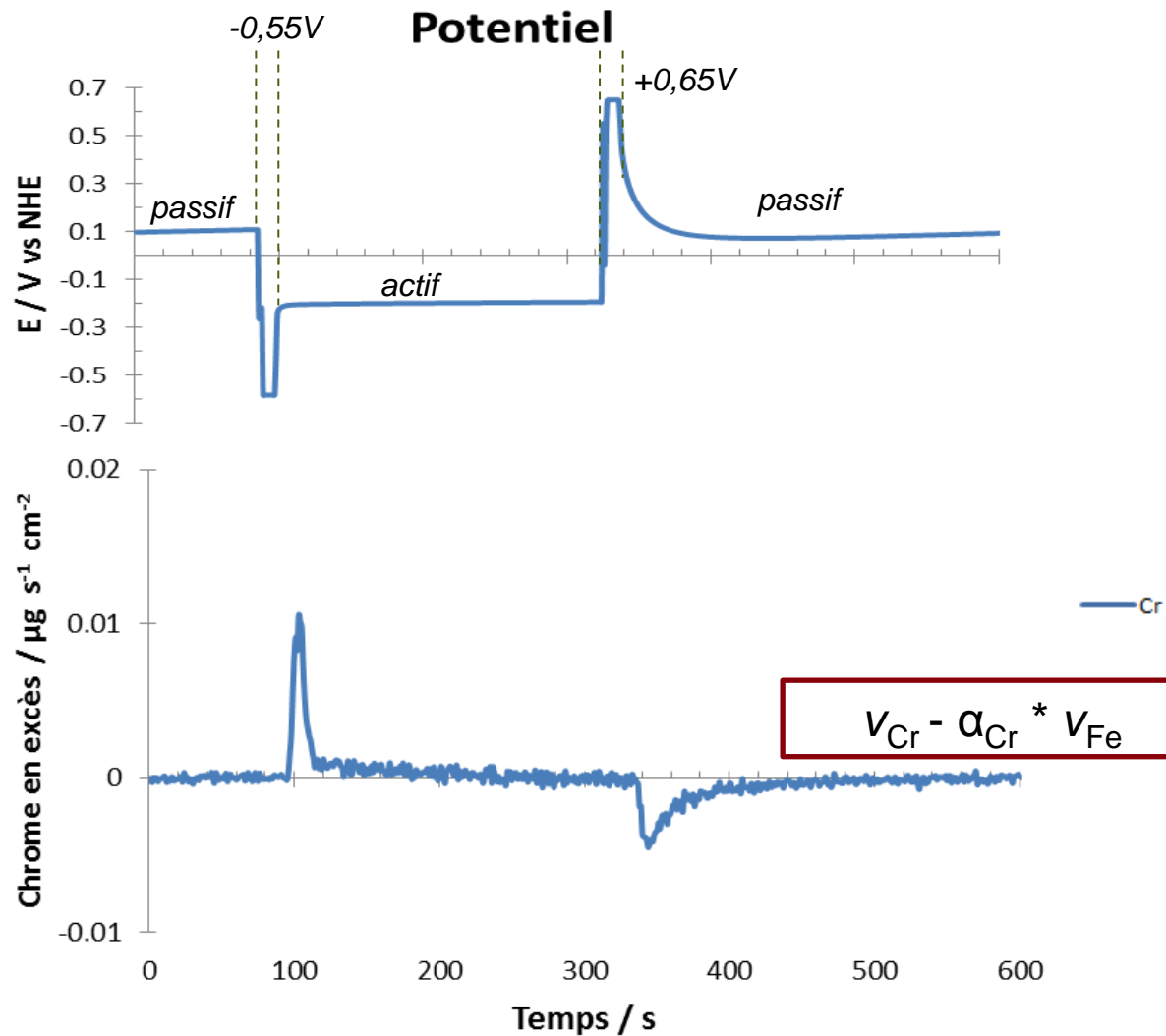
I. Le contexte,  
l'objectif

II. L'outil

III. L'étude

Conclusions

Perspectives



I. Le contexte,  
l'objectif

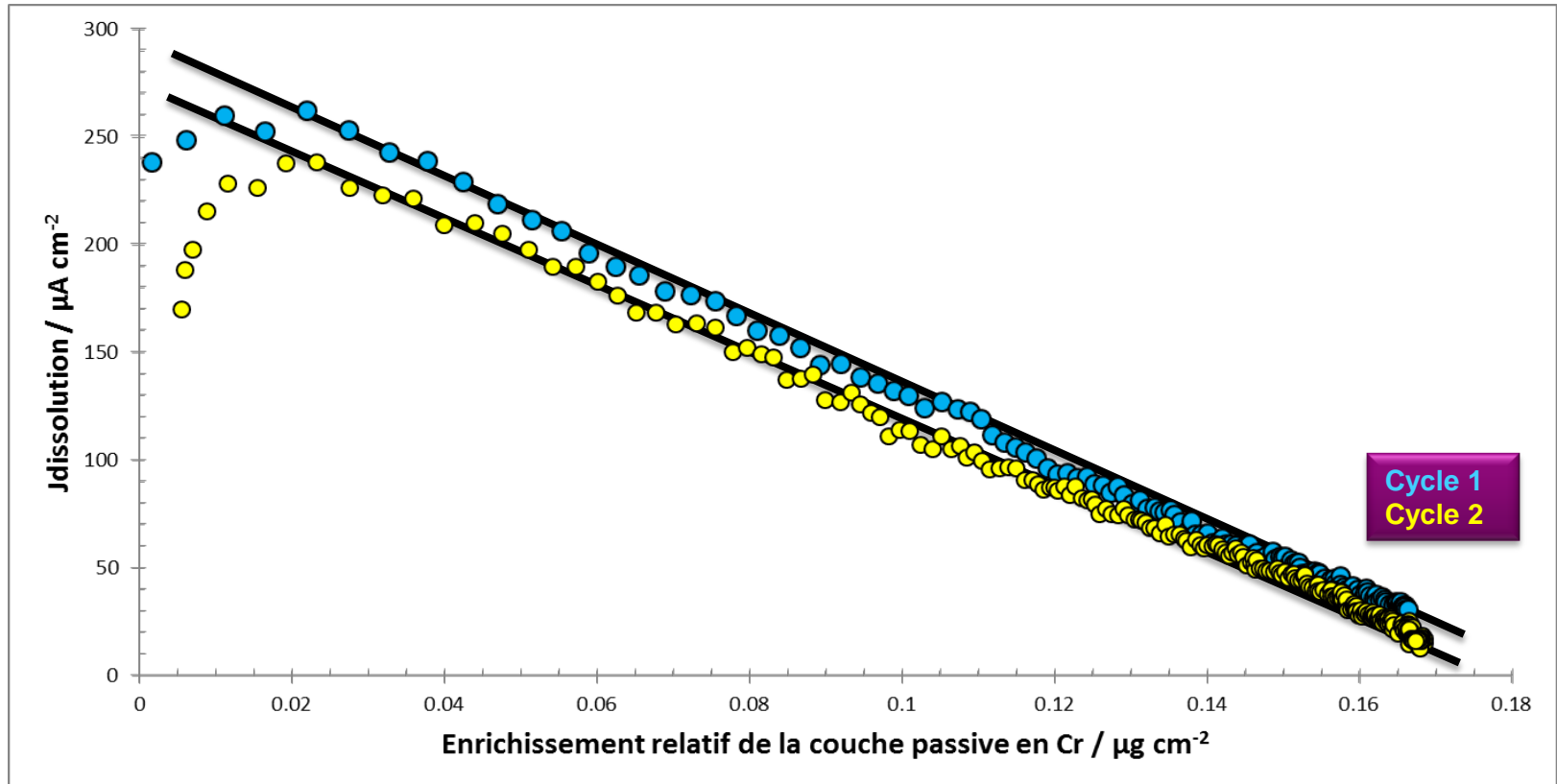
II. L'outil

III. L'étude

Conclusions

Perspectives

$$j_{\text{dissolution}} = f(\text{Enrichissement relatif en Cr})$$



■ Sur deux cycles on construit deux couches passives semblables



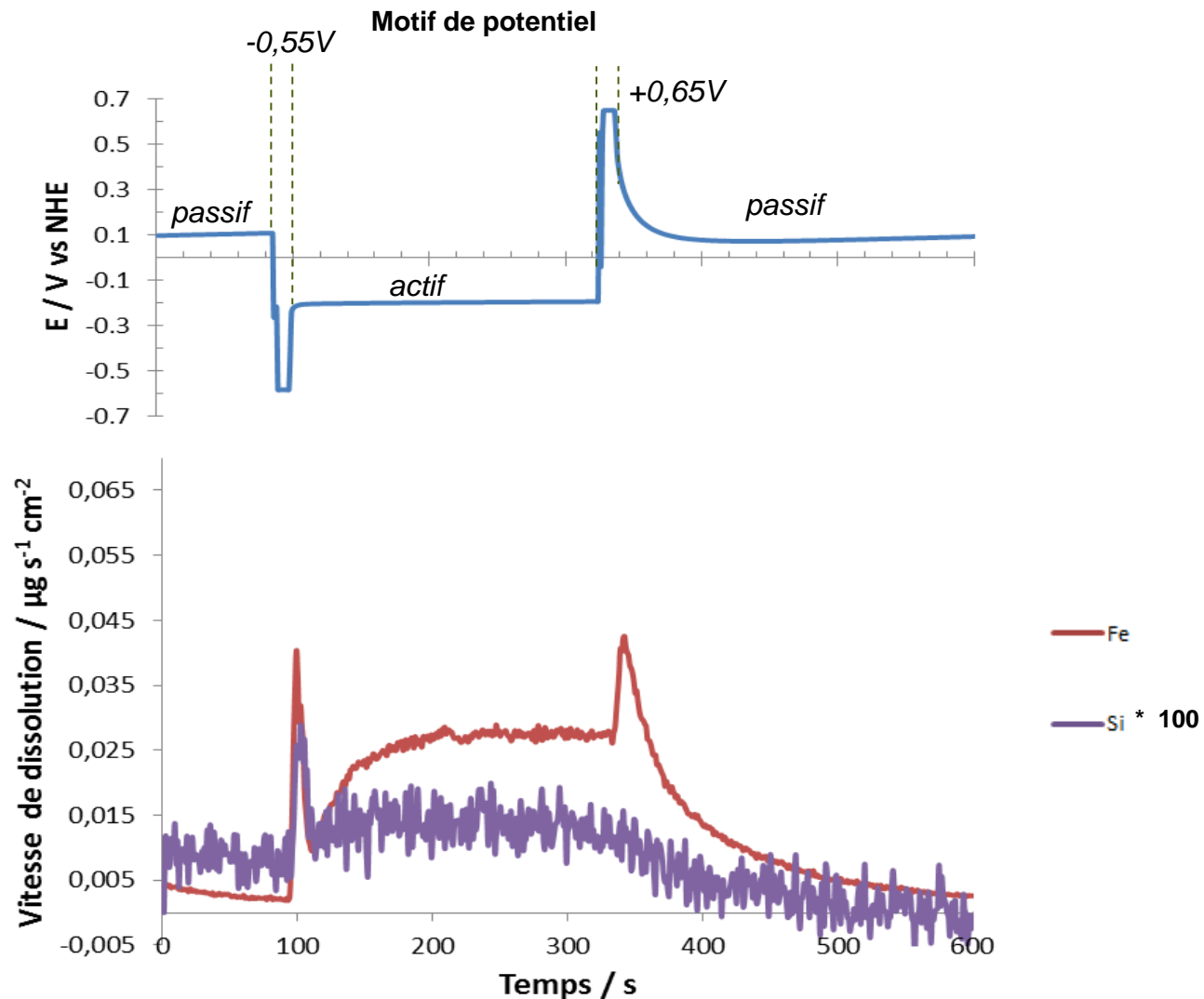
I. Le contexte,  
l'objectif

II. L'outil

III. L'étude

Conclusions

Perspectives



■ Si \*100 :  
on retrouve  
néanmoins  
une tendance  
similaire